



الكيمياء التحليلية

الكتاب الثاني

المراجعة العلمية

أ.د. انصالح الخيمي

الإشراف العام

أ.د. عبد المجيد شيخ حسين

ترجمة الأساتذة

د. انصالح الخيمي

د. حسن كلاوي

د. عبد الرحمن كوريني

د. يحيى القدسي

د. غيث سمينة

الكيمياء التحليلية

الكتاب الثاني

نقله إلى العربية

أ.د. حسن كلاوي

أ.د. النصلاح الخيمي

استاذ الكيمياء الفيزيائية بجامعة دمشق

استاذة الكيمياء التحليلية بجامعة دمشق

المراجعة العلمية

أ.د. انصلاح الخيمي

الأطراف المدققة

أ.د. عبد المجيد شيخ حسين

رئيس جامعة البعث

1996

دمشق

حقوق الطبع والنشر محفوظة

الكيمياء التحليلية. الكتاب الثاني

المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق.

دمشق - ص ب. 3752

هاتف 3334876 (11-963) - فاكس: 3330998 (11-963)

ع/1996

التنفيذ والإخراج: قسم التوثيق والنشر في المركز العربي للتعريب بدمشق.

بلاكات وتنفيذ: يوسف أيوبية - دمشق - هاتف 3332586

مطابع الفسار - الأرب
دمشق

COMPLEXOMETRIC REACTIONS AND TITRATIONS

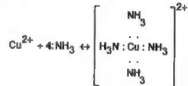
تفاعلات التعقيد والمعايرات

يشكل العديد من أيونات المعادن معقدات متفككة جزئياً مع مختلف اللواقط (Ligands) (عوامل تعقيد). ويستخدم الكيميائي التحليلي هذه المعقدات بشكل فطن لحجب التفاعلات غير المرغوب بها. ويمكن كذلك تعيين أيونات المعادن بكل دقة وسهولة بالاعتماد على تشكيل المعقدات بالاحياء إلى ما يدعى "المعايرة بعامل معقد". تفيد معايرات التعقيد في تعيين الكثير من المعادن. ويتحقق الانتقاء بالاختيار الملائم للعامل الحابب (إضافة عوامل تعقيد أخرى تتفاعل مع أيونات المعادن المتناحلة) والتحكم بالـ pH، نظراً لأن أغلب عوامل التعقيد ليست سوى حموض ضعيفة أو أسس ضعيفة تتأثر توازناتها بالـ pH. تناقش في هذا الفصل أيونات المعادن وتوازناتها وتأثير الـ pH على هذه التوازنات. ونسوق وصفاً لمعايرات أيونات المعادن بأحد عوامل التعقيد المثبتة، EDTA، والعوامل المؤثرة فيها والمشتقات المستعملة في هذه المعايرات.

8. 1 المعقدات: ثوابت التشكل: Complexes: Formation Constants

تشكل معظم الكاتيونات معقدات في المحلول مع العديد من المواد التي تمتلك زوجين حريين من الإلكترونات (يقعان مثلاً على ذرة N أو O أو S في الجزيء) يستطيعان كفاية العدد التساندي للمعدن. [يعدّ أيون المعدن حمض لويس (متقبل لزوجي الإلكترونات) ويعدّ المعقّد أساس لويس (مانح لزوجي الإلكترونات)]. يعتمد عدد جزيئات العامل المعقّد، المسعى باللائق "Ligand" على العدد التساندي للمعدن وعلى عدد المجموعات الجوّية معظم اللواقط على ذرات معقدة مثل N_2S_2O .

ومن العوامل المعقدة البسيطة النشادر، الذي يمتلك زوجين من الإلكترونات الحرة، ويتحدّ مع أيون النحاس:



يلعب أيون النحاس، هنا، دور حمض لويس ويلعب النشادر دور أساس لويس. وبينما يكون أيون النحاس Cu^{2+} (المهية) بلون أزرق فاتح في المحلول يكون معقده مع النشادر ذا لون أزرق غامق. وهناك تفاعل مماثل يحصل مع أيون النيكل المهية الأضفر لتشكيل معقد أمين ذي لون أزرق غامق. يتفاعل النشادر أيضاً مع أيون الفضة مشكلاً معقداً عديم اللون (يمكن الاستفادة من تشكل هذا المعقد في إذابة واسب كلور الفضة المتبقى في بوقنة الرشيع وتطليفاها). ويتحدّ جزيئا نشادر مع أيون الفضة الواحد بنمط ثنائي، ونكتب ثلث التوازن لكل من المرحطين، والذي يدعى ثابت التشكل K_f ، كما يلي:

$$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)^+ \quad K_{f1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2.5 \times 10^3 \quad (1-8)$$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \quad K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = 1.0 \times 10^4 \quad (2-8)$$

ويعطي مجموع المرحلتين معادلة التفاعل، أما ثابت التشكل الفعلي فهو جداء ثابتي المرحلتين المتتاليتين:

$$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \quad K_f = K_{f1} \cdot K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 2.5 \times 10^7 \quad (3-8)$$

يجدر للملاحظة أن نواتج التفاعل موجودة في الصورة في صيغة ثابت التوازن بالطريقة المعبودة، مع أن التفاعلين كتبوا على شكل ارتباط وليس على شكل تفكك. ويسمى ثابت التشكل أيضاً ثابت الاستقرار K_s أو K_{stab} .

يمكن كتابة التفاعل بالاتجاه العاكس، على شكل تفكك، فتعكس حدود الدواكيز في صيغة ثابت التوازن. وتكون

ثوابت التوازن عندئذٍ مساوية مقلوب ثوابت التشكل التي تسمى ثوابت عدم الاستقرار K_d ، أو ثوابت التفكك K_f :

$$K_f = K_s = 1/K_d \text{ أو } 1/K_f$$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \quad K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 4.0 \times 10^{-8} \quad (4-8)$$

ويمكن استخدام أي من الثابتين في الحسابات مع الانتباه إلى استعماله بالشكل الصحيح ومع التفاعل المناسب.

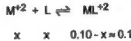
مثال (1-8): تفاعل معدن ثنائي التكافؤ M^{+2} مع اللاظطة L مشكلاً المعقد 1:1:



احسب تركيز M^{+2} في المحلول الناتج من مزج حجمين متساويين من M^{+2} الذي تركيزه 0.20M ومن L الذي تركيزه 0.20M أيضاً. $K_f = 1.5 \times 10^8$.

الحل:

الكميات المضافة هي بنسبة ستوكيومترية من كل من M^{+2} و L. ونظراً لأن المعقد قوي فالتفاعل تام. وبما أننا أضفنا حجمين متساويين لذلك ينتصف التركيزان الابتدائيان. نفرض x تمثل $[M^{+2}]$ ، فيكون لدينا لدى التوازن:



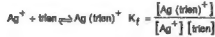
إذ أن M^{+2} تتحول بكاملها إلى ما يساويها من ML^{+2} ، مع بقاء مقدار ضئيل منها غير متفاعل. بالتبديل في صيغة K_f :

$$\frac{0.10}{(x)(x)} = 1.0 \times 10^8$$

$$x = [M^{+2}] = 3.2 \times 10^{-5} M$$

مثال (8 - 2): يشكل أيون الفضة معقد 1:1 مع تري إيثيل تريا أمين المسمى "تريين" (trien) $[NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]$. احسب تركيز أيون الفضة في نقطة التوازن لدى إضافة 25 مل من محلول نوات الفضة تركيزه 0.010M إلى 50 مل من محلول الترين ذي التركيز 0.015M. $K_f = 5.0 \times 10^7$.

الحل:



نحسب عدد ميلي مولات كل من Ag^+ والترين المضافة:

ميلي مول 0.25 = مل/ميلي مول 0.010 \times 25 مل Ag^+ ميلي مول

ميلي مول 0.75 = مل/ميلي مول 0.015 \times 50 مل $trien$ ميلي مول

يقع التوازن إلى أقصى اليمين ، (نظراً لكهر قيمة K_f)، لذلك يمكن افترض أن جميع Ag^+ تتفاعل مع 0.25 ميلي مول من الترين غلطة مقدار 0.25 ميلي مول من المعقد.

نحسب التراكيز المولية المحمية كما يلي:

$$[Ag^+] = x \text{ مول/ل غير متفاعل}$$

$$[trien] = (0.50 / 75) + x = 6.7 \times 10^{-3} + x$$

$$= 6.7 \times 10^{-3}$$

$$[Ag(trien)^+] = 0.25 / 75 - x$$

$$= 3.3 \times 10^{-3} - x \approx 3.3 \times 10^{-3}$$

نحرب إجمال x بالمقارنة مع التراكيز الأخرى:

$$\frac{(3.3 \times 10^{-3})}{(x)(6.7 \times 10^{-3})} = 5.0 \times 10^7$$

$$x = [Ag^+] = 9.8 \times 10^{-9} M$$

فنحن عثرون إذاً في إجمال x .

8 . 2 الممتخلبات: EDTA: CHELATES

نادراً ما تستخدم عوامل التعقيد البسيطة كالنشادر في المعايرات لأن تحقيق نقطة النهاية، التي توافق تشكل المعقد بالنسب الستوكيومترية، أمر صعب. وما ذلك إلا لأن ثوابت التشكل المتعاقبة متقاربة في قيمها بعضها من البعض، كما أنها ليست كبيرة، بالإضافة إلى أنه نادراً ما يلاحظ تشكل معقد مفرد بالنسبة الستوكيومترية. على أن هناك بعض كواشف التعقيد المحتوية على زميرين أو أكثر من زمر التعقيد في الجزيء تستطيع تشكيل معقدات حسنة التحديد ويمكن

بالتالي استخدامها كموامل معايرة. وأكثرها فائدة بهذا الشأن الحموض الأمينوكربوكسيلية التي يقوم فيها التزويجين وزمر الكربوكسيل بلمور اللواقط. وتعد التزويجيات الأيونية أكثر قلوية وهي مرتبة $(-NH_3^+)$ بقوة أكبر من الزمر الكربوكسيلية. وتفسر هذه الزمر بروتوناتها لدى ارتباطها. وهي تعطي عادة معقدات معدن من الشكل 1:1 بغض

النظر عن أيون المعدن، لوجود ما يكفي من زمر التعقيد على جزئي واحد لإشباع المراكز التساندية في أيون المعدن. وتستطيع العوامل الثنائية اللاقطات، كإيثيلين دي أمين مثلاً $(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2^{2+}$ ، تشكيل معقدات أعلى مثل $Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2^{2+}$.

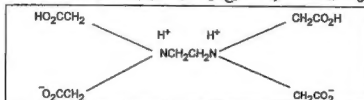
الشق اصطلاح للمخيطية من المعني اليوناني "حبه المخيط". وتقوم العوامل المخيطية بخلق نفسها حول أيون المعدن.

يسمى العامل العضوي المحتوي على زمرتين أو أكثر من الزمر القادرة على التعقيد مع أيون المعدن "عامل مخلي

Chelating Agent". ويسمى المعقد المتشكل "المخيط Chelate". ويسمى العامل المخلي "اللاقط Ligand". وتسمى المعادلة بالمخلي "المعادلة المخيلية"، وهي نوع من معادلات التعقيد.

توضح روثونسات EDTA عند التعقيد مع أيون المعدن، وينتج معقد مخيط مشحون سلباً.

ولعل أكثر العوامل المخيلية استعمالاً في هذا النوع من المعايرات هو الإيثيلين دي أمين تورا أستيك أسيد (EDTA):



يحتوي كل من التزويجين وزمر الكربوكسيل الأربع على زوجين حرين من الالكترونات، وهذا يعني وجود ست زمر تعقيد في الـ EDTA. وسنرمز للـ EDTA بـ H_4Y ، فهو حمض رباعي البروتون، وتشير الهيدروجينات في هذه الصيغة إلى الهيدروجينات الأربعة القابلة للتأين. والجزء Y^{4-} هو الذي يقوم بتشكيل المعقدات مع أيونات المعدن، أي أن هذه الأخيرة تزيج البروتونات من الـ EDTA عند التعقيد.

تأثير شيلون: The Chelon Effect

تشكل العوامل المخيلية ذات اللواقط للصددة مع أيونات المعدن معقدات أكثر قوة مما تشكله اللواقط الأحادية والثنائية. وهذا ناجم عن التأثيرات الترموديناميكية في تشكيل المعقدات. وتنشأ القوة المحركة للتفاعلات الكيميائية من تناقص الانتالبية (انتشار الحرارة، ΔH سالبة) وازدياد الإنتروبية (ازدياد العشوائية، ΔS موجبة). ونذكر من المعادلة 4 - 7

في الفصل 4، أن التحول الكيميائي يحصل تلقائياً عندما يكون تغير الطاقة الحرة، ΔG ، سالبة، مع العلم أن $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. ويتشابه تفسير الانتالبية في اللواقط ذات الزمر المتشابهة. فعلاً يجرى تعقد أربعة جزئيات نشادر مع Cu^{++} ، أو تعقد أربع زمر أمينية، من جزئيات إيثيلين دي أمين، مع Cu^{++} الحرارة ذاتها تقريباً.

أريد من الشافق حول تصميم العوامل المخيلية انظر إلى معيين:

- 1- J. Chen. Ed. 36 (1959) 555.
- 2- J. Chen. Ed. 36 (1959) 619.

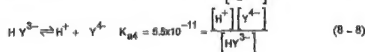
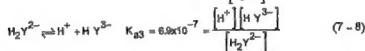
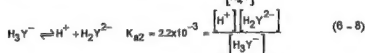
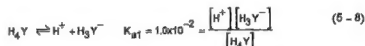
ولكن العشوائية تزداد بقدر أكبر في تفكك المعقد $Cu(NH_3)_4^{++}$ (يعطي خمسة أنواع) منها في تفكك المعقد $Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2^{2+}$ (يعطي ثلاثة أنواع)، لذلك فقيمة ΔS أكبر في التفكك الأول، مما يؤدي إلى ΔG أكثر سلبية

وميلاً أكبر للشفك. وهكذا فإن المعقدات ذات اللواقط المتعددة أكثر ثباتاً (قيم K_f لها أكبر)، والسبب الأهم في ذلك هو تأثير الانزوية. وتعرف هذه الخاصية باسم تأثير شيلون أو التأثير المحلي. وهي أكثر ما تكون وضوحاً في العوامل المحلية مثل EDTA التي تتضمن أعداداً من البرات اللاطئة كافية لإيصال عدد ما تحمله من مراكز التساند على أيونات المعدن إلى ستة.

إن تسليو شيلون هو تاسيو
الذلي.

توازنات الـ EDTA : EDTA Equilibria

يمكن اعتبار الـ EDTA على أن له أربعة ثوابت K_a تقابل الشكك المتعاقب للبروتونات الأربعة :



تتضمن الفقرة 8-6 في الفصل 8 معادلة لتوازنات الحموض المتعددة الوظيفية، ويتصح بالرجوع إليها قبل متابعة النقاش التالي.

يبين الشكل 8-1 أجزاء كل من الأشكال الخمسة للـ EDTA بدلالة الـ pH. ونظراً لأن الأيون Y^{4-} هو اللاطئة المقيدة فسوف تآثر توازنات التعقيد بالـ pH إلى حد بعيد. ولما أن قابلية ذوبان H_4Y في الماء منخفضة جداً، لذلك يستعمل عادة للملح الثنائي الصوديوم $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ الذي عكلت فيه زمرة ثان حمضيتان. ويتفكك هذا الملح في المحلول ليعطي على الأغلب H_2Y^{2-} ، ويكون pH المحلول مساوياً 4 إلى 5 (نظرياً يساوي 4.4 عمسوبة من العلاقة: $[H^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}}$).

ثابت التشكيل: The Formation Constant

لندرس تشكيل مركب عقلي من الـ EDTA مع Ca^{+2} ، ولنظله بالمعادلة:



يكون ثابت التشكيل كما يلي:

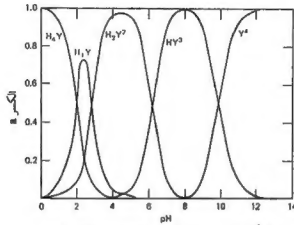
^(*) في واقع الأمر تستطيع الزمر الكاربونية الأربع بالإضافة إلى البرولين، على الـ EDTA، أن تعطي بروتونات، مما يعني وجود ستة معطوات تفكك وست ثوابت K_a ، يساوي الأول والثاني منها 1.0 و 0.035. ونظراً لأن البرولين أكثر قوة من أوكسينات الكاربونيل، لذلك فهما يرتبان بيسر أكبر. يؤثر إنطواء البرولين للبروتون على ذوبان الـ EDTA في الحمض.

$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{+2}][Y^{4-}]} \quad (10-8)$$

يتضمن للملح بعض قيم ثوابت تشكل معقدات الـ EDTA المثلثة.

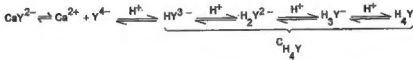
تأثير الـ pH على توازنات الـ EDTA: Effect of pH on EDTA Equilibria

يتزاح التوازن في المعادلة 8-9 إلى اليسار بازدياد تركيز أيون الهيدروجين، وذلك بسبب منافسة أيون الهيدروجين في الاستيلاء على أيون اللامطة.



الشكل 8-1 كسر كل نوع من أنواع EDTA كتابع لـ pH

يمكن تمثيل التفكك بالمعادلة:



وبلاحظ أن: $C_{H_4Y} = [Ca^{+2}]$ أو يمكن من التوازن الكلي:



وبحسب مبدأ لوشاتولي فإن زيادة الحموضة توافق التوازن المناقص، أي برتبة (تقديم البروتونات) Y^{4-} (إن جميع أشكال EDTA موجودة متوازنة مع بعضها البعض، ولكن تركيز بعضها جد ضئيل، انظر الشكل 8-1). أما تناقص الحموضة فيوافق تشكل CaY^{4-} .

تتعلق الـ يودونات مع أيون المعدن على أيون EDTA. وتطبيق المعادلة (8-10) يعني استعمال C_{H_4Y} بدلا من $[Y^{4-}]$ باعتبارها التركيز التولاني لهذا الأيون.

يمكن تطبيق المعادلة 8-10، بعد معرفة الـ pH والتوازنات المتضمنة، لحساب تركيز Ca^{+2} الحر في مختلف شروط المحلول (مثلاً في معايرة تجري لتفسير منحني المعايرة). وبحسب تركيز Y^{4-} عند قيم الـ pH المختلفة كما يلي (انظر الفصل 6، الحموض المتعددة الوظيفية). فإذا رمزنا بـ C_{H_4Y} للتركيز الكلي لجميع أشكال EDTA غير المتعقد، عندئذ نجد أن:

$$C_{H_4Y} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] \quad (11-8)$$

يجري الحل من أجل التراكيز التوازنية لكل من H_4Y و H_3Y^- و H_2Y^{2-} و HY^{3-} في المعادلات المعتمدة من (8 - 5) إلى (8 - 8)، ثم تبذل هذه التراكيز في المعادلة 8 - 11، لحذف جميع الأشكال باستثناء Y^{4-} ، ونقسم على $[Y^{4-}]$ فنحصل على:

$$\frac{C_{H_4Y}}{[Y^{4-}]} = \frac{1}{\alpha_4} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \quad (12 - 8)$$

حيث α_4 هي كسر أنواع الـ EDTA الكلية التي توجد بالشكل Y^{4-} ($\alpha_4 = [Y^{4-}] / C_{H_4Y}$). يمكن اشتقاق معادلات مماثلة من أجل كسر كل من أنواع الـ EDTA الأخرى α_0 و α_1 و α_2 و α_3 بطريقة مشابهة لما في الفصل 8، (بهذه الطريقة أنشئ الشكل (8 - 1)).

يمكن استخدام المعادلة 8 - 12، عندئذٍ، لحساب كسر EDTA الموجود بالشكل Y^{4-} في pH معين، ثم بحسب تركيز Ca^{2+} الحر من المعادلة 8 - 10، بعد معرفة تركيز الـ EDTA غير المتحد (C_{H_4Y}).

مثال (8 - 3): احسب كسر الـ EDTA الموجود بالشكل Y^{4-} في pH يساوي 10، واحسب من ذلك pCa في 100 مل من محلول Ca^{2+} تركيزه 0.100M وفي pH يساوي 10 بعد إضافة 100 مل من محلول EDTA تركيزه 0.100M.

الحل:

من المعادلة 8 - 12 نجد:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_4} &= 1 + \frac{1.0 \times 10^{-10}}{5.5 \times 10^{-11}} + \frac{(1.0 \times 10^{-10})^2}{(5.9 \times 10^{-7})(5.5 \times 10^{-11})} \\ &+ \frac{(1.0 \times 10^{-10})^3}{(2.2 \times 10^{-3})(5.9 \times 10^{-7})(5.5 \times 10^{-11})} \\ &+ \frac{(1.0 \times 10^{-10})^4}{(1.0 \times 10^{-2})(2.2 \times 10^{-3})(5.9 \times 10^{-7})(5.5 \times 10^{-11})} \\ &= 1 + 1.82 + 2.8 \times 10^{-4} + 1.2 \times 10^{-11} + 1.2 \times 10^{-19} = 2.82 \\ \alpha_4 &= 0.35 \end{aligned}$$

تضاف مقادير مشيوكيميائية من Ca^{2+} و EDTA لإعطاء مقدار مكافئ من CaY^{2-} منقوصاً منه المقدار المتفكك:

$$\text{ميلي مول } Ca^{2+} = 0.100 \text{ M} \times 100 \text{ ml} = 10.0$$

$$\text{ميلي مول EDTA} = 0.100 \text{ M} \times 100 \text{ ml} = 10.0$$

فيكون قد تشكل مقدار 10.0 ميلي مول من CaY^{2-} في 200 مل، أي 0.050M:



$$x \quad x \quad 0.0500 - x$$

$$\approx 0.050 \text{ M (لأن } K_f \text{ كبيرة)}$$

x تمثل تركيز EDTA الكلي التوازني في جميع أشكاله إن $[Y^{4-}]$ تساوي C_{H_4Y} التي تساوي $\alpha_4 C_{H_4Y}$ لازمة لتطبيق المعادلة 8 - 10 لذلك يمكن كتابة المعادلة 8 - 10 بالشكل:

$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \alpha_4 [C_{H_4Y}]}$$

ولدينا من الملحق 5.0 $\times 10^{10}$ K_f ، إذن:

$$5.0 \times 10^{-10} = \frac{(0.0500)}{(x)(0.35)(x)}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$pCa = 5.77$$

ثابت التشكل الشرطي: *The Conditional Formation Constant*

يمكن تمثيل α_4 بدلالة $[Y^{4-}]$ في المعادلة 8 - 10:

$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][C_4H_4Y]} \quad (13 - 8)$$

وبإعادة الترتيب ينتج:

$$K_f \alpha_4 = K_f' = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{++}][C_4H_4Y]} \quad (14 - 8)$$

يسمى الثابت K_f' ثابت التشكل الشرطي وهو يعتمد على قيمة α_4 وبالتالي على الـ pH. يمكن باستخدام

هذه المعادلة حساب التراكيز التوازنية لمختلف الأنواع في pH معين، وذلك عوضاً عن لا تطبق قيمة الثابت الشرطي إلا استخدام (8 - 10).

مثال (8 - 4): تبلغ قيمة ثابت تشكيل CaY^{2-} 5.0×10^{10} . حسب في pH يساوي 10 (المثال 8 - 3) فوجد أنها 0.35 لتعطي ثابت تشكيل شرطي (المعادلة 8 - 14) قيمته 1.8×10^{10} . احسب pCa في 100 مل من محلول Ca^{++} ذي التركيز 0.100M في pH يساوي 10 بعد إضافة (a) 0 مل (b) 50 مل (c) 100 مل (d) 150 مل من محلول EDTA تركيزه 0.10M.

الحل:

$$pCa = -\log [Ca^{++}] = -\log 1.00 \times 10^{-1} = 1.00 \quad (a)$$

(b) بدأنا بـ $0.100 \text{ M} \times 100 \text{ مل} = 10.0$ ميلي مول من Ca^{+2} . أما عدد ميلي مولات EDTA المضافة فتساوي $0.10 \text{ M} \times 50 \text{ مل} = 5.0$ ميلي مول. بما أن الثابت الشرطي كبير بحيث يفضي التفاعل 8 - 9 إلى أقصى اليمين، لذلك يمكن إهمال مقدار Ca^{+2} الناتج عن تفكك CaY^{2-} ، ويكون عدد ميلي مولات Ca^{+2} الحرة مساوياً عملياً عدد ميلي مولات غير المتفاعلة:

$$\text{ميلي مول } Ca^{2+} = 10.0 - 5.0 = 5.0$$

$$[Ca^{+}] = 5.0 \text{ ميلي مول} / 150 \text{ مل} = 0.030 \text{ M}$$

$$pCa = -\log 3.0 \times 10^{-2} = 1.48$$

(c) لدى نقطة التكافؤ، يتحول جميع Ca^{+2} إلى CaY^{2-} ، لذلك ينبغي استخدام للمعادلة 8 - 14 لحساب تركيز Ca^{+2} التوازني. يساوي عدد ميلي مولات CaY^{2-} للتشكيلة عدد ميلي مولات Ca^{+2} التي بدت بها، إذن:

$$[CaY^{2-}] = 10.0 \text{ ميلي مول} / 200 \text{ مل} = 0.050 \text{ M}$$

ومن تشكك CaY^{2-} ، يكون $\text{C}_{\text{H}_4\text{Y}} = [\text{Ca}^{2+}]$ ، وبالتالي يكون تركيز $[\text{CaY}^{2-}]$ التوازني مساوياً $0.50 \text{ M} \times x$ ، ويمكن إهمال x بالنسبة لـ 0.050 M لأن التشكك ضئيل. إذن من المعادلة 8 - 14 نجد:

$$\frac{0.050}{(x)(x)} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M} = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{pCa} = -\log 1.7 \times 10^{-6} = 5.77$$

قارن هذه القيمة مع تلك المحسوبة باستعمال K_f في المثال 8 - 3، بدلاً من K_f .

(d) يساوي تركيز $\text{C}_{\text{H}_4\text{Y}}$ تركيز الزائد من EDTA للمضاد (بإهمال تشكك CaY^{2-} الذي سيزداد صغراً بوجود الزيادة من EDTA). إن عدد ميلي مولات CaY^{2-} هو نفسه الذي في (c). ومنه:

$$[\text{CaY}^{2-}] = 10.0 \text{ مليمول} / 250 = 0.0400 \text{ M}$$

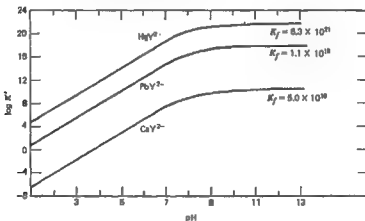
$$\text{C}_{\text{H}_4\text{Y}} \text{ ميلي مول} = 0.100 \text{ M} \times 150 \text{ ml} - 0.100 \text{ M} \times 100 \text{ ml} = 5.0$$

$$\text{C}_{\text{H}_4\text{Y}} = 5.0 \text{ ميلي مول} / 250 \text{ ml} = 0.020 \text{ M}$$

$$\frac{(0.040)}{[\text{Ca}^{2+}](0.020)} = 1.8 \times 10^{10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log 1.1 \times 10^{-10} = 9.96$$



الشكل 2.8 تأثير الـ pH على قيم K' لامتصليات الـ EDTA

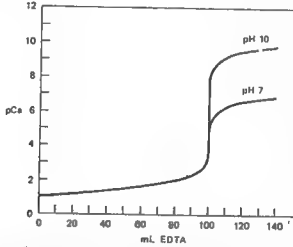
يمكن أن يؤثر الـ pH في ثبات المعقد (أي K_f) وذلك ليس في شكل الـ EDTA فحسب، بل في شكل أيون المعدن أيضاً. فمثلاً قد تتشكل الأنواع المزدكسية ($\text{MOH}^+ \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{OH}^-$)، أي أن OH^- تنافس من أجل أيون المعدن ثامناً متعلماً تنافس H^+ من أجل Y^{4-} . وبين الشكل 2.8 كيفية تغير قيم K_f مع الـ pH لثلاثة مركبات عظمية بين الـ EDTA والمعدن؛ ذات ثابت تشكك معتدل (Ca) إلى قوي (Hg). ومركب الكالسيوم للمعطي أضعف من أن يعاير في محلول حمضي ($K_f < 1$)، فبينما تكفي قوة مركب الزئبق للمعطي لمعايرته في الحمض. تتساوى بالنتيجة جميع قيم K_f في الـ pH يساوي 13، مع K_f لأن pH تساوي الواحد، أي أن الـ EDTA متشكك بالكامل إلى Y^{4-} . وتوازى المنحنيات الثلاثة لأن للحصول على K_f في كل pH يجب أن يضرب كل K_f به نفسها.

8 - 3 منحنيات المعايرة بـ EDTA : EDTA Titration Curves

يجري المعايرة بإضافة العامل المخلطي إلى العينة، ويحصل التفاعل حسب المعادلة 8 - 9. يبين الشكل 8 - 3 منحنى معايرة Ca^{2+} بـ EDTA عند $\text{pH} = 10$. قبل نقطة التكاثر يتساوى تقريباً تركيز Ca^{2+} مع كمية الكالسيوم غير الممتلح (غير المتفاعل) نظراً لأن تفكك المعقد المخلطي ضئيل. وبعد بلوغ نقطة التكاثر ثم يتجاوزها تعين قيمة pCa من تفكك المعقد في الـ pH المحدد، كما في المثالين 8 - 3 و 8 - 4. باستعمال K_f و K_f' . ويوضح منحنى الشكل 8 - 3 تأثير الـ pH في المعايرة عند $\text{pH} = 7$.

وكما ازداد ثبات المعقد (K_f أكبر) ازداد ابتعاد موضع توازن التفاعل نحو اليمين (المعادلة 8 - 9)، وكمر انقطاع نقطة النهاية. وكذلك تنخفض قيمة الـ pH التي يمكن إجراء المعايرة عندها مع ازدياد ثبات المعقد (الشكل 8 - 2). وبسبب هذا الأمر فرصة كبيرة لمعايرة بعض للمعادن بوجود بعضها الآخر الأضعف من أن تعابر لدى الـ pH الأدي.

لا تعابر في الطول الحمضي موى
بعض ممتلحات للمعادن التابعة
أما الأخرى فصاحج إلى محلول
فلوي.



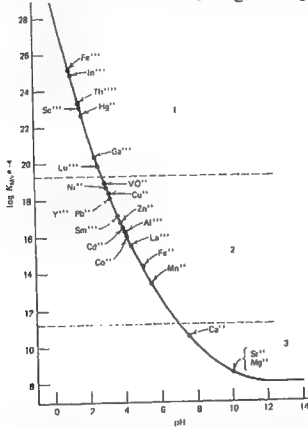
الشكل 8 - 3 منحنيا معايرة 100 مل من Ca^{2+} بتركيز 0.1 M بمحلول EDTA تركيزه 0.1M، في $\text{pH} = 10$ و $\text{pH} = 7$

يظهر في الشكل (8 - 4) أصغر قيمة للـ pH التي يمكن فيها معايرة المعادن المختلفة بـ EDTA. مثل نقاط المنحني الـ pH الذي تساوي فيه قيم ثابت التشكل الشرطي K_f' لكل معدن، للقياس 10^8 ($\log K_f' = 8$) والذي اعتمد اصطلاحاً على أنه القيمة الأدنى للوافق لإعطاء نقطة نهاية حادة. وبلاحظ أن قيم K_f الأصغر تتطلب محاليل أكثر قلوية للحصول على K_f' بقيمة 10^8 ، (أي ينبغي أن تكون قيم pH أكبر). وهكذا تحتاج Ca^{2+} ، التي لا تتجاوز K_f لها 10^{10} ، إلى pH يساوي تقريباً 8 أو يزيد. ويقسم الخط المنقط في الشكل للمعادن إلى مجموعات منفصلة حسب ثوابت تشكيلها. تعابر إحدى المجموعات في وسط حمضي واضح ($\text{pH} = 4$)، وتعابر مجموعات أخرى عند $\text{pH} = 4$ و 7، وثالثة عند $\text{pH} = 7$. وتتفاعل المعادن جميعها في مجال الـ pH الأعلى، ولكن ذلك لا يعني أنها تعابر جميعها مباشرة بسبب ترسب الهيدروكسيدات. فمعايرة الـ Fe^{+3} أو Ti^{+4} ، مثلاً، ليست ممكنة دون الاستعانة بعوامل تعقيد مساعدة لمنع الحلمهة، أو دون اللجوء إلى المعايرة الرجعية. يمكن معايرة المجموعة الثانية من المعادن بوجود الثالثة في مجال متوسط من pH ، لأن

معايرة المجموعة الثالثة ليست ممكنة في هذا المجال. وأنعراً لا يمكن، في مجال الـ pH الأكثر حموضة، معايرة سوى المجموعة الأولى التي يمكن تعيينها بوجود العناصر الأخرى.

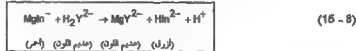
8 - 4 تحري نقطة النهاية: للمشعرات: DETECTION OF THE END POINT: INDICATORS

يمكن قياس الـ pH كميونياً إذا توفر الكزود مناسب لذلك، مثلاً الكزود انتقائي للأيون (انظر الفصل 11)، ولكن يبقى استخدام المشعر هو الأسهل. والمشعرات التي تستعمل في المعايرات المطلوبة هي ذاتها عوامل علفية، وهي عادة أصبغة من النمط $O-O'$ دي هيدروكسي أزو. ومن المشعرات النموذجية أسود الإريوكروم T، الذي تغطه $HgIn$ لاحتواء جزيهه على ثلاثة بروتونات قابلة للتأين. ويستخدم هذا المشعر في معايرة Mg^{+2} بالـ EDTA. فيضاض مقدار ضئيل منه إلى محلول العينة وهو يشكل معقداً أحر مع جزء من Mg^{+2} ، أما لون المشعر غير المتعقد فأزرق.



الشكل 8 - 4 قيم الـ pH الأصغرية اللازمة لمعايرة مجموعة لمختلف أيونات المعادن بالـ EDTA

وحالماً يتمايز جميع الموجود من Mg^{+2} يزيح الـ EDTA للمشعر من المغنيزيوم مسبباً تغيراً في اللون من الأحمر إلى الأزرق:



وبحصل هذا في مجال متسع من pH، وكلما كان للمشعر أكثر تمديداً كان تحول لونه أكثر وضوحاً، شريطة أن يعطى لوناً مقبولاً في المجال المستعمل.

وينبغي بالطبع أن يكون معقد المعدن - المشعر أقل ثباتاً من معقد المعدن - EDTA كي يتمكن هذا من إزاحة المشعر من المعدن. ولكنه لا يجب أن يكون شديد الخضع لئلا يبدأ الـ EDTA بإزاحته فور تشكله في بدء المعايرة مما يتسبب بإعطاء نقطة نهاية منتشرة. وعموماً يكفي أن يكون معقد المعدن - المشعر أقل ثباتاً بعشر إلى مئة مرة من معقد المعدن - EDTA.

ويصعب التمييز بين الكالسيوم والمغنيزيوم في المعايرة بالـ EDTA بسبب تقارب قيمتي ثابت تشكل معقدتهما مع هذا المركب المعقلي، ولا يفيد في ذلك تعديل الـ pH (انظر الشكل 8 - 4)، لذلك تجري معايرتهما سوياً، مع استعمال نقطة نهاية مشعر أسود الإريوكروم T كما سلف. وتستخدم هذه المعايرة عادة لتحديد "القساوة الكلية" للماء (Ca^{++} مع Mg^{++}) (انظر التجربة 10). ولا يمكن استخدام المشعر أسود الإريوكروم T في المعايرة المباشرة لأيون الكالسيوم لوحده بالـ EDTA، بسبب للمعدن الضعيف الذي يشكله مع الكالسيوم، مما لا يسمح بإعطاء نقطة نهاية معايرة حادة. لذلك يضاف دوماً مقدار ضئيل معلوم من Mg^{++} إلى محلول Ca^{++} ، وتنتهي المعايرة بنقطة النهاية السالفة حالما يتمايز جميع

يجب عن قساوة الماء بـ ppm من CaCO_3 ، وهي تمثل مجموع الكالسيوم والمغنيزيوم.

Ca^{++} ومقدار ضئيل من Mg^{++} المحر. (يتمايز Ca^{++} في البدء لأن معقده مع EDTA أكثر ثباتاً). ويطلق تصحيح من أجل مقدار الـ EDTA المستهلك في معايرة Mg^{++} ، بإجراء معايرة "شاهد" على الكمية نفسها من Mg^{++} المضافة إلى المحلول الموتي.

ومن الأنسب، عوضاً عن ذلك، إضافة 2 مل من محلول للمعدن Mg-EDTA ذي التركيز 0.005M بدلاً من MgCl_2 . ويحضّر هذا مزيج حجمين متساويين من كل من MgCl_2 (0.01M) و EDTA (0.01 M)، ثم تعدل النسبة بالتقريب حتى يتقلب جزء من الكاشف إلى لون بنفسجي كامن لدى معاملة بمحلول موتي ذي $\text{pH} \approx 10$ مع مشعر أسود الإريوكروم T. وعندما يتحقق هذا تكفي إضافة نقطة واحدة من محلول الـ EDTA (0.01M) لتحويل لون المحلول إلى أزرق بينما تودي إضافة نقطة واحدة من محلول MgCl_2 (0.01M) إلى تحويل لونه إلى أحمر.

وعند إضافة Mg-EDTA إلى العينة فسوف يقوم Ca^{2+} في العينة بإزاحة EDTA من Mg^{2+} (وذلك لأن معقد Ca-EDTA أكثر ثباتاً) ويصبح Mg^{2+} حراً للتفاعل مع للمشعر. وفي نهاية المعايرة يزدح مقدار مكافئ من الـ EDTA المشعر من Mg^{2+} مسبباً تغير اللون، دون الحاجة إلى التصحيح من أجل المضاف من Mg-EDTA . تستخدم هذه الطريقة في التجربة 10.

وفي طريقة بدلية، يضاف مقدار ضئيل من Mg^{2+} إلى محلول الـ EDTA، فيتفاعل مباشرة معه ويشكل MgY^{2-} مع بقاء مقدار جد زهيد من Mg^{2+} للحر للتوازن معه الذي يؤدي إلى انقاص التركيز المولي للـ EDTA. وهكذا يجري تعيير محلول الـ EDTA بعد إضافة Mg^{2+} إليه بمعايرة محلول معيار رئيسي من كربونات الكالسيوم (للنحلة في HCl وذات pH مضبوط). فبعد إضافة الكاشف إلى محلول الكالسيوم يكون اللون أحمر خفيفاً، ولكنه يتغير مع المغنيزيوم حالما تبدأ المعايرة ويتقلب لونه إلى أحمر نيبيذ. ويتغير لونه إلى الأزرق عند نقطة النهاية، وذلك عندما تنفصل المشعر من المغنيزيوم. وليس هناك حاجة لإجراء تصحيح من أجل المغنيزيوم المضاف لأن ذلك يوجد بعين الاعتبار أثناء التعيير. كذلك لا ينبغي استخدام هذا المحلول في معايرة أي من المعدن سوى الكالسيوم.

يمكن تحضير الـ EDTA العالي النقاء من $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بالتحطيف في الدرجة 80°C لمدة ساعتين. مع بقاء ماء التبلور على حاله.

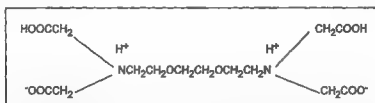
تتجر معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم بالـ EDTA عند $pH = 10$ مع علول موقٍ مكون من النشادر - كلور النشادر. وينبغي أن لا يكون الـ pH عالياً كثيراً لئلا ترسب مائات المعدن مما يجعل التفاعل مع الـ EDTA يسر بطء شديد. ويمكن في واقع الأمر معايرة الكالسيوم بوجود المغنيزيوم برفع الـ pH إلى 12 بالقلويات القوية، إذ يترسب $Mg(OH)_2$ ويفلت من المعايرة.

بما أن أسود الايريوكروم T- والمشتقات الأخرى ليست سوى حموض ضعيفة لذا يعتمد لونها على الـ pH ، لأن لأشكال المشعر المتأينة المختلفة ألواناً مختلفة. فمع أسود الايريوكروم T-، يكون الشكل H_2In^{4-} أحمر ($pH < 6$)، أما HIn^{3-} فأزرق (pH 8 إلى 12) و In^{3-} فبرتقالي أصفر ($pH > 12$)، مما يعني أن للمشتقات لا تستعمل إلا ضمن مجالات pH محددة. أضف إلى ذلك أن الـ pH يؤثر في ثبات كل من المعقد المتشكل بين المشعر وأيون المعدن وبين الـ EDTA وأيون المعدن. ولا تعيد المشتقات في المعايرات سوى في للمعادن التي تشكل معقداً أكثر ثباتاً مع العامل للمعاير (EDTA) منها مع المشعر لدى الـ pH المعطى. ورغم أن هذا يبدو لأول وهلة أمراً معقداً، فقد حدد لحسن الحظ العديد من المشتقات الملائمة لكثير من المعايرات مع عدة عوامل عضوية مختلفة.

يتفوق مشعر الكالماغيت على أسود الايريوكروم T- في إعطائه نقطة نهاية أفضل في معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم بالـ EDTA. كما أنه ذو عمر تخزين أطول. ويهد مشعر الكرايبتول البرتقالي في معايرة أيونات اللصادن التي تشكل معقدات شديدة الثبات مع الـ EDTA وتتجر معايرتها لدى $pH = 1.5$ إلى 3. ومن الأمثلة على ذلك للمعايرة المباشرة للزركيوم (VI) واليوزوت (III) والتعدين غير المباشر لكل من الزركونيوم (VI) والحديد (III) بالمعايرة الرجعية بأحد المعدنين السابقين. وهناك العديد من المشتقات الأخرى في المعايرات بالـ EDTA، ويعطى المرجع 6 في نهاية الفصل أمثلة عدة عن المعايرات التي من هذا النوع وينصح بالرجوع إليها لمزيد من التفاصيل الدقيقة عن الإجراءات المتبعة من أجل عطف المعدن. ومن بين العديد من عوامل المعايرات التعقيدية المفيدة للثال البارز المسمى ايثاين غليكول بيس (β - أمينو اثيل اثير

EGTA يسمح بمعايرة Ca بوجود المغنيزيوم .

N,N,N',N' -أميتك أسيد (EGTA)، وهو الرين اثيري للـ EDTA يستطيع معايرة الكالسيوم انتقائياً بوجود المغنيزيوم.



وتتصف عوامل التعقيد ذات الوصلات الاثيرية بعلمها القوي إلى تعقيد للمعادن القلوية الروابية الأكثر من المغنيزيوم. وفي حين يساوي K_f لمعد الكالسيوم - EGTA 11 لا يزيد K_f لمعد المغنيزيوم - EGTA عن 5.2 انظر المرجعين 4 و 6 بشأن العوامل المعقدة الأخرى.

وباستثناء المعادن القلوية، يمكن تعيين جميع المعادن الأخرى تقريباً بصفة ودقة كبيرتين بالمعايرات المعطية. وتتصف هذه الطرق بأنها أكثر سرعة وملائمة من طرق الترسيب التي بدأت تخلي الساحة لها إلى درجة كبيرة باستثناء حالات قليلة تتطلب دقة أعظم من التي توفرها هذه الطرق.

وتقتصر المعايرات التعقيدية في المختبر السريري على المواد ذات التراكيز العالية، إذ يجري التحول إلى هذه الطرق لأن المعايرات الحجمية ذات حساسية غير كافية. وأكثر هذا النوع من المعايرات أهمية هو تعيين الكالسيوم في الدم (انظر

المراجع 8). ويُلاحَظ أيضاً لاستعمال الـ EDTA في معالجة التسمم بالمعادن الثقيلة، كما في حالات الأطفال الذين يتناولون مواد دھان تحتوي على الرصاص. ويوصف معقد الكالسيوم (على شكل Na_2CaY) لمنع تعقيد وإزالة الكالسيوم من العظام. ونظراً لأن المعادن الثقيلة، كالرصاص، تشكل مع الـ EDTA معقدات أكثر ثباتاً من الكالسيوم فهي سترجع الكالسيوم من معقده مع الـ EDTA. ويشرح الرصاص للمتعلمين عن طريق الكليتين. ويعتري الملحق على جدول بترابيت تشكل بعض متممات الـ EDTA.

8 - 5 الاستخدامات الأخرى للمعقدات: Other Uses of Complexes

يمكن للكيميائي التحليلي استغلال تشكل المعقدات بطرق أخرى غير المعايرات. فبواسطة الاستخلاص بالمذيب، يمكن بعد تشكيل معقدات أيونات المعادن المخلية، استخلاصها بمذيب غير قابل للامتزاج مع الماء (الفصل 16). وبعد العامل دي ثيرون، وهو عامل تعقيد مع أيونات المعادن، مفيداً في عمليات الاستخلاص. وبما أن أغلب المعقدات المخلية شديدة التلون، فيمكن استغلال تشكيلها في تمييز أيونات المعادن بالقياس الطيفي. (الفصل 14). وتشكل أيضاً المعقدات للفلورة، ويمكن حتى أن تشكل المعقدات المعدنية القابلة للترسيب، ومعقد النيكل مع دي مغل غليو كسيم الراسب مثال عليها مستخدم في تحاليل الترسيب. وهناك عدة مركبات متممات معدنية راسبة في الجلول (5 - 2). وقد تؤثر

تستخدم المعقدات في معايرات
الأسيد والقواعد الطيفية
وقياسات الطول والاستخلاص
بالمذيب والكروماتوغرافيا.

توازنات المعقدات في الفصل بطرق الفصل الكروماتوغرافية. وقد ورد ذكر استعمال العوامل المعقدة كمعامل حجب لمنع تفاعلات التناهل، كاستعمال الـ EDTA في تعقيد أيون النحاس ومنع تفاعله مع الأوكسين، العامل المخلبي المستخدم لتعقيد الفاناديوم واستخلاصه لوحده دون النحاس بطريقة الاستخلاص بالمذيب.

يجب عدم إغفال حقيقة أن جميع تفاعلات التعقيد هذه تعتمد على الـ pH، ونحتاج لذلك إلى مراقبة قيمة الـ pH وتعديلها (المخاليل الموقية)، وذلك لتهيئة أفضل الشروط للتفاعل المطلوب أو جعل التفاعلات الجانبية تجري بقتير أصغري.

8 - 6 كسر الأنواع المتفككة في المعقدات المتعددة اللواقط: قيم β

Fraction of Dissociating Species in Polyligand Complexes: β Values

تخضع المعقدات، مثل $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ، إلى تفكك متعاقب، مثلها في ذلك مثل الحموض المتعددة اللواقط. وبمثل حساب الواكيز التوازنية للأنواع المعقدة المختلفة صعباً طالما لا توجد زيادة من اللاتطة، إذ يجب حيتل استعمال طريقة التكرار والمراجعة في الحساب (Iteration). أما في حالة وجود زيادة من اللاتطة فلا تختلف الحسابات التوازنية عنها في حسابات الواكيز التوازنية للأنواع للحضي المتعدد اللواقط لدى تركيز عدد من أيون الهيدروجين. انظر الفصل 6، والمعادلات 6 - 30 إلى 6 - 75. لنأخذ كمثال حساب التركيز التوازني لمختلف الأنواع في المعادلتين 8 - 1 و 8 - 2 لدى تركيز محدد من النشار. تعرف كسور مختلف الأنواع كالتالي:

$$\beta_0 = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}}}, \quad \beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{C_{\text{Ag}}}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{C_{\text{Ag}}}, \quad \beta_0 + \beta_1 + \beta_2 = 1$$

حيث C_{Ag} هو تركيز أيون الفضة الكلي بمختلف أشكاله. و β المستعملة هنا تمثل الكسور المختلفة للمعدنات، لتمييزها عن α المستعملة لتمثيل كسور الأنواع الحمضية. وتستخدم β أحياناً للدلالة على ثوابت التوازن المتعاقبة، لذا ينبغي عدم الخلط بينها وبين β بمعناها هنا. ويدل الدليل السفلي على عدد الروابط المرتبطة مع أيون المعدن. ويعطى تركيز أنواع الفضة الكلي بالمعادلة:

$$C_{Ag} = [Ag(NH_3)_2^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag^+] \quad (16 - 8)$$

فإذا رغبت في حساب β_0 كسر Ag^+ ، فيمكن تعويض صيغتي ثابت التوازن في المعادتين 8 - 1 و 8 - 2 في المعادلة 8 - 16 لنحصل على معادلة لا تعظم سوى $[Ag^+]$. فمن للمعادلة 8 - 1:

$$Ag(NH_3)^+ = K_{f1} [Ag^+] [NH_3] \quad (17 - 8)$$

ومن للمعادتين 8 - 2 و 8 - 17:

$$[Ag(NH_3)_2^+] = K_{f2} [Ag(NH_3)^+] [NH_3] = K_{f1} K_{f2} [Ag^+] [NH_3]^2 \quad (18 - 8)$$

نعوض للمعادتين 8 - 17 و 8 - 18 في المعادلة 8 - 16:

$$C_{Ag} = K_{f1} K_{f2} [Ag^+] [NH_3]^2 + K_{f1} [Ag^+] [NH_3] + [Ag^+] \quad (19 - 8)$$

وبالتبديل في عرج الكسر الذي يعطى β_0 ينتج

$$\beta_0 = \frac{1}{K_{f1} K_{f2} [NH_3]^2 + K_{f1} [NH_3] + 1} \quad (20 - 8)$$

استخدم هذه المعادلة لحساب كسر Ag^+ في المحلول.

يمكن التبديل من المعادتين 8 - 1 و 8 - 2 الوصول إلى معادلات مماثلة من أجل قيم β الأخرى، وذلك إما بدلالة $[Ag(NH_3)^+]$ من أجل β_1 أو $[Ag(NH_3)_2^+]$ من أجل β_2 . بما أن لدينا صيغة عرجي الكسرين لكل من β_1 و β_2 جازية، فيمكن تعويض 8 - 17 و 8 - 18 في صورتَي β_1 و β_2 على التوالي، وتكون النتيجة:

$$\beta_1 = \frac{K_{f1} [NH_3]}{K_{f1} K_{f2} [NH_3]^2 + K_{f1} [NH_3] + 1} \quad (21 - 8)$$

$$\beta_2 = \frac{K_{f1} K_{f2} [NH_3]^2}{K_{f1} K_{f2} [NH_3]^2 + K_{f1} [NH_3] + 1} \quad (22 - 8)$$

يمكن مقارنة هذه المعادلات مع المعادلات 8 - 72 حتى 8 - 75 في الفصل 6 من أجل قيم α . وهي عطفة بعض الشيء في الصيغة لأن التوازنات مكتوبة على شكل ترابط لا تفكك، أما إذا استخدمت ثوابت التفكك عوضاً عن ثوابت التشكيل فسوف يمثّل النوعان من المعادلات، وذلك من أجل حمض ثنائي الوظيفية، باستثناء أن $[NH_3]$ يستبدل بـ $[H^+]$ و K_f بـ K_a مع عكس ترتيب توالي α عما هو عليه في α (أو β_0) لأنهما معرفتان وفق ترتيب متعاكس.

مثال (8 - 5): احسب الدراكيز التوازنية لمختلف أنواع أيون الفضة من أجل محلول من الفضة (1) تركيزه 0.01 M في محلول NH_3 تركيزه 0.10 M

الحل

من المعادلات 8 - 20 إلى 8 - 22

$$\beta_0 = \frac{1}{(2.5 \times 10^{-3}) (1.0 \times 10^{-4}) (0.10)^2 + (2.5 \times 10^{-3}) (0.10) + 1} = 4.0 \times 10^{-6}$$

وبالمثل

$$\beta_1 = 1.0 \times 10^{-3}, \beta_2 = 1.0$$

$$[Ag^+] = C_{Ag}\beta_0 = (0.01) (4.0 \times 10^{-6}) = 4.0 \times 10^{-8} M$$

$$[Ag(NH_3)^+] = C_{Ag}\beta_1 = (0.010) (1.0 \times 10^{-3}) = 1.0 \times 10^{-6} M$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = C_{Ag}\beta_2 = (0.01) (1.0) = 0.010 M$$

توجد الفضة عملياً، على شكل المعقد ثنائي الأمين في محلول 0.10 M من النشادر.

لقد أهمنا في الحساب السابق أي استهلاك للنشادر نتيجة لتشكيل المعقدات. وكقريب أولي، نرى أن مقدار ما يستهلك منه يبلغ 20 ٪. وفي إعادة حساب قيم β في 0.08 M من النشادر، تبقى قيمة β_0 مساوية الواحد ويبقى معظم الفضة على شكل $Ag(NH_3)_2^+$. ولكن القيم النسبية لكل من β_0 و β_1 مستغرة بإعادة الحساب. وتسمى طريقة الحساب هذه طريقة التكرار والمراجعة، أو طريقة التقريبات المتتالية، وهي الطريقة الشاملة للاستعمال في أي حساب توازن، حيث نلجأ لاستعمال الفرضيات المؤدية إلى تبسيط الحسابات بما في ذلك توازن حمض - أساس التي يفرض فيها أن مقدار الحمض للتفكك مهمل بالمقارنة مع التركيز الابتدائي (انظر الفصل 4). وتكتفي في العادة بخطوات أو ثلاث خطوات حسابية تكرارية.

يُجري حساب تكميلي للتصحيح من أجل المستهلك من NH_3 في تشكيل المعقد.

الأسئلة:

- 1 - ميز بين العامل المُعَدِّ والعامل المُحلِّق.
- 2 - اشرح مبادئ مشعرات المعايرة المحلِّية.
- 3 - لماذا تضاف كمية ضئيلة من ملح المغنيزيوم إلى محلول الـ EDTA المستعمل في معايرة الكالسيوم مع مشعر أسود الأيون كروم ؟

المسائل:

حسابات توازن المعقد (K_f):

- 4 - يشكل أيون الكالسيوم معقد 1:1 ضعيف مع أيون النترات ذا ثابت تشكيل يساوي 2.0. احسب تركيز الكالسيوم التوازني وتركيز $Ca(NO_3)_2$ في محلول حمض مخرج 10 مل من كل من محلول $CaCl_2$ تركيزه 0.010M و $NaNO_3$ تركيزه 2.0M. أهمل تأثير الأيونات للثباتية.
- 5 - يبلغ ثابت تشكيل معقد الفضة - إيثيلين دي أمين $Ag(NH_2CH_2CH_2NH_2)^+$ 5×10^4 . احسب تركيز Ag^+ التوازن مع محلول 0.10M من المعقد. (افرض عدم وجود معقدات).
- 6 - ما هو تركيز Ag^+ في المسألة 5 إذا احتوى المحلول أيضاً على 0.10M من الإيثيلين دي أمين $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ؟

7 - يشكل أيون الفضة مع أيون الثيوسلفات معقدين متعاقبين ثابتا توازنهما $K_{f1} = 6.8 \times 10^8$ و $K_{f2} = 4.4 \times 10^4$. احسب التراكيز التوازنية لجميع أنواع الفضة الموجودة في محلول من AgNO_3 تركيزه 0.010M مع $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تركيزه 1.00M. أعمل تأثير الأيونات للشابطة.

لوأبت التشكل الشرطي:

8 - يبلغ ثابت تشكل المعقد المتعاطل رصاص - EDTA (PbY^{2-}) 1.10×10^{18} . احسب ثابت التشكل الشرطي (8) لدى $\text{pH} = 3$ ثم (b) لدى $\text{pH} = 10$.

9 - احسب باستعمال ثابت التشكل الشرطين في المسألة السابقة، pPb ($-\log [\text{Pb}^{2+}]$) لمحلول حجمه 50 مل من Pb^{2+} تركيزه 0.0250M. (a) لدى $\text{pH} = 3$. ثم (b) لدى $\text{pH} = 10$ ، وذلك بعد إضافة (1) 0 مل، ثم (2) 50 مل، ثم (3) 125 مل، ثم (4) 200 مل من محلول الـ EDTA ذي التركيز 0.0100M.

10 - حسب ثابت التشكل الشرطي لمركب الكالسيوم - EDTA للمتعاطل لدى $\text{pH} = 10$ في المثال 8 — 4 فوجد مساوياً 1.8×10^{10} . احسب قيمة ثابت التشكل الشرطي هنا لدى $\text{pH} = 3$. قارن مع ذلك المحسوب من أجل الرصاص لدى $\text{pH} = 3$ في المسألة 8. هل يمكن أن يعاير الرصاص بالـ EDTA لدى $\text{pH} = 3$ بوجود الكالسيوم؟

المعايير المعيارية:

11 - احسب وزن CaCO_3 اللازم لتحضّر 500.0 مل من الـ EDTA بتركيز 0.05000M.

12 - يعر محلول من الـ EDTA بـ CaCO_3 العالي النقاء وذلك بمثل مقدار 0.3982 غرام منه في حمض كلور الماء ثم تعديله الـ pH إلى 10 لمحلول موقفي نشاذري ثم للمعايرة. فإذا كان الحجم اللازم للمعايرة هو 38.28 مل، فما هو التركيز المولي المحملي للـ EDTA؟

13 - احسب عيار محلول EDTA 0.100M مقدراً بالملغ/مل من CaCO_3 .

14 - عايرنا مقدار 100.0 مل من عينة من الماء بمحلول EDTA تركيزه 0.01000M، فما هو عيار الـ EDTA مقدراً بقسوة الماء/مل؟

التعيينات الكمية بالقياس التفصيلي:

15 - يعين الكالسيوم في الحليب المخفف بزميد 1.50 غراماً منه ثم يعاير الكالسيوم بمحلول EDTA فيلزم منه 12.1 مل. أخرى تميز محلول الـ EDTA بمعايرة 10.0 مل من محلول التوتياء المخضر بإضافة 0.632 غراماً من معدن التوتياء في الحمض ثم التمديد إلى 1 لتر (لزم 10.8 مل EDTA للمعايرة). احسب تركيز الكالسيوم في الحليب المخفف مقدراً بالأجزاء بالمليون.

16 - يعين الكالسيوم في المصل بالمعايرة الميكروية بالـ EDTA. عيرت عينة حجمها 100 بقطرتين من محلول KOH تركيزه 2M، ثم أضيف المشع الأحمر - كالم، وأجريت المعايرة بمحلول الـ EDTA، ذي التركيز 0.00122M بواسطة سحاحة ميكروية، فازم للمعايرة 0.203 مل من محلول الـ EDTA، ما هو مستوى الكالسيوم في المصل مقدراً بالملغ/ديسي لتر وبالملي مكافئ/ل؟

17 - بتشكيل، في معايرة أيون السيانيد بطريقة ليخ، معقد ذواب، وتشكل سيانيد الفضة الصلب عند نقطة التكافؤ دليلاً على انتهاء المعايرة:



جرت معايرة 0.4723 غرام من KCN بمحلول من AgNO_3 تركيزه 0.1025M فلزم 34.95 مل. ما نسبة نقاوة KCN النظرية؟

18 - يمين النحاس في مياه البحر المالحة بجوار مصرف محطة معالجة مياه المجاري يفصله ثم تركيزه أولاً باستخلاص معقدته المتخصلب مع ثنائي التيازون في $\text{pH} = 3$ باللزيب كلور التيازين ثم تبخير اللزيب وترسيد المركب التصلب لتعريب الجزء العضوي. يعاير بعد ذلك النحاس بالـ EDTA. تؤخذ ثلاثة أجزاء من العينة حجم كل منها 1 لتر، ويستخلص كل منها بمقدار 25 مل من كلور التيازين ثم يجمع ثلاثتها في حوجلة مدرجة سعة 100 مل ويمدد إلى الحجم المذكور. يصر منها 50 مل ويرمد ثم يعاير. فإذا كان عيار الـ EDTA من CaCO_3 هو 2.89 مل/مغ/مل ولزم مقدار 2.67 مل لمعايرة النحاس، فما هو تركيز النحاس في ماء البحر مقدراً بالجزء في المليون؟

19 - يمين الكلور في المصل بالمعايرة $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 : \text{HgCl}_2 + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Hg}^{2+}$. يجري تعيير $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ بمعايرة 2 مل من محلول NaCl ذي التركيز 0.0108M فيلزم 1.12 مل للوصول إلى نقطة نهاية المشعر دي فنيل كاربازون. تعالج عينة من المصل حجمها 0.600 مل بـ 3.50 مل من الماء و 0.60 مل من محلول نتخستات الصوديوم 10٪ و 0.60 مل من محلول حمض الكبريت 0.33M لترسيب البروتينات. وبعد ترسيب البروتينات، ترشح العينة خلال مرشح جاف إلى حوجلة جافة. تعاير قطفة من الراشحة حجمها 2.00 مل بمحلول $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ فيلزم 1.23 مل. احسب مقدار الكلور في المصل مقدراً بالمليي مكافئ/ل.

PRECIPITATION REACTIONS AND TITRATIONS

تفاعلات الترسيب والمعايرات

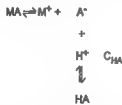
يشكل العديد من الأيونات رواسب قليلة الذوبان مع بعض أيونات المعادن، مما يسمح بمعايرتها بحاليل أيونات هذه المعادن، فيمكن مثلاً معايرة أيون الكلور، بأيون الفضة، ويكون السلفات بأيون الباريوم. وقد يتأثر توازن الترسيب بـ pH أو بوجود العوامل المعقدة. وقد يشتق أيون الراسب من حمض ضعيف وبالتالي فهو يتحد مع البروتونات في المحلول الحمضي مؤدياً إلى ذوبان الراسب. وقد يقوم أيون المعدن، من جهة أخرى، بتعقيد لاقطة ويربح التوازن باتجاه الذوبان. فمثلاً يقوم أيون الفضة بتعقيد النشادر ويؤدي بكلور الفضة إلى الذوبان.

نصف في هذا الفصل تأثيرات كل من الحموضة والتعقيد في توازنات الترسيب مع مناقشة معايرت الرواسب المتضمنة كلاً من نوات الفضة ونوات الباريوم مع أنواع مختلفة من المشعرات ونظرياتها. ينصح بمراجعة توازنات الترسيب الأساسية الواردة في الفصل 8.

9 - 1 تأثير الحموضة على ذوبان الرواسب: Effect of Acidity on Solubility of Precipitates

نبدأ كمدخل لمعايرت الرواسب بمعالجة تأثيرات توازنات التعقيد التنافسية على ذوبان الرواسب. ينصح بالعودة إلى الفصل السادس لمراجعة توازنات الحموض المتعددة الوظيفية وحسابات قيم α ، أي كسور مختلف أنواع الحمض المتوازنة في pH محددة.

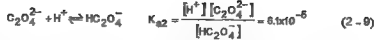
يتأثر ذوبان راسب ما أيونه مشتق من حمض ضعيف فتزداد بوجود الحمض المضاف؛ لأن الحمض يتحد مع الأنيون المشار إليه فيزيل بذلك هذا الأنيون من المحلول. فمثلاً يفرّد الراسب MA، المنحل جزئياً ليعطي M^+ و A^- ، إلى التوازنات التالية:



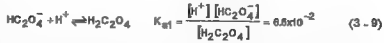
يمكن أن يتحد الأنيون A^- مع البروتونات فيزيد من ذوبان الرواسب. ويساوي مجموع التركيز التوازني لكل من A^- و HA التركيز الكلي C_{HA} ، الذي يساوي بنوره $[M^+]$ من الراسب المنحل (إذا لم يكن أي من A^- أو M^+ موجوداً بمقدار زائد).

ويمكن حساب ذوبان الراسب في حموض معينة بالتطبيق للملام التوابل التوازن المعنية:

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \quad K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2.6 \times 10^{-9} \quad (1-9)$$



تفلس اليونونات وأيونات الكالسيوم على أيون الحمضات.



يساري، S، ذوبان CaC_2O_4 المركب $[\text{Ca}^{2+}] = \text{C}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ حيث تتركز جميع أنواع الحمضات في التوازن $([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4])$. يمكن أن تستبدل α_2 بـ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ في علاقة K_{sp} :

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \text{C}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \alpha_2 \quad (4-9)$$

حيث α_2 هي كسر أنواع الحمضات للوجودة بالشكل $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $\left(\frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{\text{C}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \alpha_2 \right)$. وباستخدام الطريقة المستعملة

في الفصل 8 مع حمض الفسفور لحساب قيمة α_2 نجد:

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}} \quad (5-9)$$

نكتب عندئذ:

$$\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \text{C}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = S^2 \quad (6-9)$$

لا يصبح جذاه اللويان الشرطي إلا من أجل pH محدد.

حيث K_{sp} هو ثابت جداء اللويان الشرطي، للشباب لثابت التشكل الشرطي المذكور في الفصل 8.

مثال (9-1): احسب قابلية ذوبان CaC_2O_4 في محلول يحتوي على 0.0010M من حمض كلور الماء.

الحل:

$$\alpha_2 = \frac{(6.5 \times 10^{-2}) (6.1 \times 10^{-6})}{(1.0 \times 10^{-3})^2 + (6.5 \times 10^{-2}) (1.0 \times 10^{-3}) + (6.5 \times 10^{-2}) (6.1 \times 10^{-6})} = 5.7 \times 10^{-2}$$

$$S = \sqrt{K_{sp} / \alpha_2} = \sqrt{2.6 \times 10^{-9} / 5.7 \times 10^{-2}} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

تقابل هذه النتيجة قيمة اللويان في الماء المغسوبة بالمعادلة 9-1، والتي تساوي $5.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (يعني هذا زيادة في اللويان قدرها 400%). لاحظ أن كلاً من $[\text{Ca}^{2+}]$ يساوي $2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$. يمكن الحصول على تراكيز أنواع

الحمضات التوازنية الأخرى بضرب هذا الرقم بـ α_0 ثم بـ α_1 ثم بـ α_2 من أجل حمض الحمض في 0.0010M من H^+ . وذلك للوصول إلى $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ و $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ و $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ على التوالي.

لن نقوم هنا بإشتغال α_0 و α_1 ولكن النتيجة ستكون هنا كما يلي:

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 3.1 \times 10^{-8} \text{ M}, [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}, [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

(حاول القيام بهذه الحسابات).

نماهنا في الحسابات السابقة حقيقة أن بعض الحمض يستهلك بالتفاعل مع الحمضات، إذ يتفاعل حمض الليمون مع الحمضات لإعطاء HC_2O_4^- ، أما المقدار للتفاعل لإعطاء $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ فمهم. إذاً رغبتنا في حل أكثر دقة، فما علينا إلا طرح مقدار الحمض المتفاعل، كما هو محسوب أعلاه، من تركيز الحمض الابتدائي، ثم إعادة الحساب باستخدام تركيز الحمض الجديد. وتعاد العملية حتى يصبح تغير الجواب الأخير ضمن الدقة المطلوبة.

نظراً لأن المحلول غرق موق، أجر حساباً تكوئياً للتصحيح من أجل البروتونات المستهلكة.

مساوياً $1.9 \times 10^{-4} \text{M}$.

ولا بد من التأكيد أنه لدى التعامل مع التوازنات المتعددة، فإن صحة علاقة توازن ما لا تتأثر بأي شكل من الأشكال بوجود توازنات أخرى منافسة. ففي المثال السابق، تصف صيغة جلاء ذوبان CaC_2O_4 المعلقة بين أيونات Ca^{+2} و $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ سواء أضيف الحمض أم لم يضاف. ويعني هذا أن الجداء $[\text{Ca}^{+2}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ ثابت دائماً طالما أن هنالك CaC_2O_4 صلباً. غير أن مقدار CaC_2O_4 الذي ينحل يزداد، لأن جزءاً من $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ يتحول في المحلول إلى HC_2O_4^- و $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

9 - 2 طريقة موازنة الكتلة: THE MASS BALANCE APPROACH

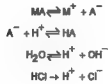
يمكن حل مسألة التوازنات المتعددة بطريقة أخرى، بالعودة إلى الطرق النظامية الواردة في الفصل الرابع، وذلك باستعمال علاقات ثابت التوازن وعلاقات موازنة الكتلة مع علاقة موازنة الشحنة.

تناسب الطريقة النظامية حسابات التوازنات المتعاقبة.

مثال (2 - 8): احسب عدد المولات من MA التي تنحل في 1 لتر من 0.10M HCl إذا كان K_{sp} لـ MA هنا يساوي 1.0×10^{-8} ، K_a لـ HA يساوي 1.0×10^{-8} .

الحل:

التوازنات هي:



وعلاقات التوازن هي:

$$K_{sp} = [\text{M}^+][\text{A}^-] = 1.0 \times 10^{-8} \quad (1)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1.0 \times 10^{-8} \quad (2)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (3)$$

وعلاقات موازنة الكتلة هي:

$$[M^+] = [A^-] + [HA] = C_{HA} \quad (4)$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] = [HA] \quad (5)$$

$$[Cl^-] = 0.10 \text{ M} \quad (6)$$

وعلاقة موازنة الشحنة:

$$[H^+] + [M^+] = [A^-] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (7)$$

نحصى عدد المعادلات وعدد المجاهيل:

هناك ستة مجاهيل هي: $[H^+]$ ، $[OH^-]$ ، $[Cl^-]$ ، $[HA]$ ، $[M^+]$ ، $[A^-]$ وهناك ست معادلات مستقلة [يمكن الوصول إلى معادلة موازنة الشحنة بالجمع الخطي بين المعادلات (3) و(4) و(5) و(6)]. ونورد فيما يلي فرضيات لتبسيط الحساب:

(1) يكبح تأين HA في الوسط الحمضي مما يجعل $[A^-] < [HA]$ وهكذا من (4) نجد أن:

$$[M^+] = [A^-] + [HA] \approx [HA]$$

(2) تكون $[OH^-]$ في الوسط الحمضي صغيرة جداً إلى الحد الذي تهمل معه، لذلك من (5) و(6) نجد:

$$[H^+] = 0.10 + [OH^-] - [HA] \approx 0.10 - [HA]$$

الحساب:

نحتاج إلى حساب $[M^+]$ كي نعين عدد مولات MA للتحلة في اللتر.

$$[M^+] = \frac{K_{sp}}{[A^-]} \quad \text{من (1)}$$

$$[A^-] = \frac{K_a [HA]}{[H^+]} \quad \text{من (2)}$$

ونقسمه (8) على (9) نحصل على:

$$[M^+] = \frac{K_{sp} [H^+]}{K_a [HA]} = 1.0 \times 10^{-2} \frac{[H^+]}{[HA]} \quad (10)$$

$$[M^+] \approx [HA] \quad \text{ومن الفرضية (1)}$$

$$[H^+] \approx 0.10 - [HA] \approx 0.10 - [M^+] \quad \text{ومن الفرضية (2)}$$

$$[M^+] = \frac{(1.0 \times 10^{-2}) (0.10 - [M^+])}{[M^+]}$$

$$\frac{[M^+]^2}{0.1 - [M^+]} = 1.0 \times 10^{-2}$$

$$[M^+] = 0.027 \text{ M}$$

ونحل هذه المعادلة نحصل على

وهكذا إذن ينحل في لتر واحد، مقدار 0.027 مول من MA. يقارن هذا بمقدار 0.00010 مول في اللتر.

يمكن اختبار صحة الفرضيات
لوجوده.

الاعتبار :

$$[HA] = [M^+] = 0.027 \text{ M}$$

(1)

$$[A^-] = \frac{K_{ap}}{[H^+]} = \frac{10 \times 10^{-8}}{0.027} = 3.7 \times 10^{-7} \text{ M}$$

إن الفرضية (1) مقبولة لأن $[A^-] \ll [HA]$.

$$[H^+] = 0.10 - [M^+] = 0.073 \text{ M}$$

(2)

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10 \times 10^{-14}}{0.073} = 1.4 \times 10^{-13}$$

والفرضية (2) مقبولة لأن $[HA] \ll [Cl^-]$ أو $[OH^-]$.

مثال (9 - 3): احسب ذوبان CaC_2O_4 في علول من حمض كلور الماء تركيزه 0.0010M باستخدام الطريقة المنهجية.

الحل:

التوازنات هي:



علاقات ثابت التوازن هي:

$$K_{ap} = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = 2.8 \times 10^{-8} \quad (1)$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+] [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 6.6 \times 10^{-2} \quad (2)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+] [C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 8.1 \times 10^{-6} \quad (3)$$

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (4)$$

علاقات موازنة الكتلة هي:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = C_{H_2C_2O_4} \quad (5)$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] - [HC_2O_4^-] - [H_2C_2O_4] \quad (6)$$

$$[Cl^-] = 0.0010 \text{ M} \quad (7)$$

علاقة موازنة الشحنة:

$$[H^+] + [Ca^{2+}] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (8)$$

هناك سبعة معاديل $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Cl^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$, $[H_2C_2O_4]$ ، وسبع معادلات مستقلة.

فرضيات لتبسيط الحساب:

$$(1) K_{a1} \text{ كبير نسبياً، بينما } K_{a2} \text{ صغير، لذلك نفرض أن } [HC_2O_4^-] \ll [H_2C_2O_4] \ll [C_2O_4^{2-}].$$

$$(2) [OH^-] \text{ في المحلول المغمضى صغير جداً يمكن إهماله، لذلك من (7) و(8):}$$

$$(9) [H^+] = 0.0010 + [OH^-] - [HC_2O_4^-] - [H_2C_2O_4] \approx 0.0010 - [HC_2O_4^-]$$

نحتاج لحساب $[Ca^{2+}]$ إلى معرفة عدد مولات CaC_2O_4 المتحللة في الليتر.

من (1)

$$(10) [Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[C_2O_4^{2-}]}$$

من (2)

$$(11) [C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{a2}[HC_2O_4^-]}{[H^+]}$$

ومنه

$$(12) [Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}[H^+]}{K_{a2}[HC_2O_4^-]}$$

من الفرضية (1):

$$(13) [Ca^{2+}] = [HC_2O_4^-]$$

من الفرضية (2):

$$(14) [H^+] = 0.0010 - [HC_2O_4^-] = 0.0010 - [Ca^{2+}]$$

وبتعمير (13) و(14) في (12):

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}(0.0010 - [Ca^{2+}])}{K_{a2}[Ca^{2+}]} = \frac{(2.8 \times 10^{-9})(0.0010 - [Ca^{2+}])}{(6.1 \times 10^{-6})[Ca^{2+}]}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{(4.8 \times 10^{-5})(0.0010 - [Ca^{2+}])}{[Ca^{2+}]}$$

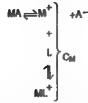
يعطي حل هذه المعادلة من الدرجة الثانية الجواب $[Ca^{2+}] = 1.9 \times 10^{-4} M$. وهو الجواب ذاته الذي حصلنا عليه في المثال 9 - 1 باستخدام طريقة ثابت جداء الذوبان الشرطي بعد التصحيح من أجل H^+ المستهلك. وقد أجرينا في المثال

الحالي أيضاً التصحيح من أجل H^+ المستهلك. لاحظ أننا في المثال 9 - 1 حسبنا $HC_2O_4^-$ على الجواب هو نفسه في المثال أنها 96٪ من قيمة $[Ca^{2+}]$ ، لذلك فالافتراض (1) مقبول.

9 - 1 باستخدام K_{sp} .

9 - 3 تأثير لتعقيد على الذوبان: Effect of Complexation on Solubility

تدخل العوامل المعقدة في تناقص على أيون المعدن في الراسب، مثلها مثل الحموض التي تتنافس على الأيون. فمثلاً يكون للراسب MA الذي يعطي بالتفكك M^+ و A^- والذي يتعقد المعدن فيه مع اللاقطات L، التوازنات التالية:



ويساوي مجموع $[M^+]$ و $[ML^+]$ التركيز C_M في وضع التوازن، والذي يساوي $[A^-]$. تجرى الحسابات هنا بالطريقة ذاتها التي أجريت في حالة تأثيرات الحموض على قابلية الذوبان.

لنعالج قابلية ذوبان $AgBr$ بوجود NH_3 . التوازنات هي:



يساوي ذوبان $AgBr$ الذي نرسم له بـ s ، $C_{Ag} = [Br^-]$ ، حيث C_{Ag} تمثلراكيز التوازنية لجميع أنواع الفضة التوازنية. $\left([Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] \right)$. يمكن استبدال C_{Ag} بـ $[Ag^+]$ في علاقة K_{sp} ، حيث β_0 كسر أنواع الفضة الموجودة على شكل Ag^+ للمعادلة (8-20):

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = C_{Ag}\beta_0 [Br^-] = 4 \times 10^{-13} \quad (10-8)$$

عندئذ:

$$\frac{K_{sp}}{\beta_0} = K_{sp} = C_{Ag}[Br^-] = s^2 \quad (11-8)$$

حيث K_{sp} هو جداء اللويان الشرطي، الذي تعتمد قيمته على تركيز الشاد. لا تصح قيمة K_{sp} إلا من أجل تركيز NH_3 عدد.

مثال (8-4): احسب ذوبان بروم الفضة اللول في محلول من $0.10M$ من الشادر.

الحل:

من المثال 8-5، قيمة β_0 من أجل محلول NH_3 $0.10M$ ، تساوي 4.0×10^{-6} :

$$s = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\beta_0}} = \sqrt{4 \times 10^{-13} / 4.0 \times 10^{-6}} = 3.2 \times 10^{-4} M$$

بالمقارنة مع اللويان في الماء الذي يساوي $10^{-7}M$ β_0 ، تبين أن قابلية الذوبان هنا أكبر بـ 530 مرة. نجد للملاحظة أن كلاً من $[Br^-]$ و C_{Ag} يساوي $3.2 \times 10^{-4}M$. يمكن الحصول على تراكيز أنواع الفضة الأخرى التوازنية بضرب هذا الرقم بـ β_0 ثم بـ β_1 ثم بـ β_2 من تركيز $0.10M$ من NH_3 للحصول على $[Ag^+]$ و $[Ag(NH_3)^+]$ و $[Ag(NH_3)_2^+]$ على التوالي. نأخذ قيم β من المثال 8-5 فتكون النتائج كالتالي: $[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-9}M$ ، $[Ag(NH_3)^+] = 3.2 \times 10^{-7}M$ ، و $[Ag(NH_3)_2^+] = 3.2 \times 10^{-4}M$. نلاحظ أن معظم الفضة المنحلة تكون بالشكل $[Ag(NH_3)_2^+]$.

أعملنا مقدار النشادر المستهلك في التفاعل مع الفضة، وتظهر نتيجة الحساب منطقية ذلك إذ لا يستهلك من 0.10M NH_3 سوى 8×10^{-4} في تشكيل $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ، وأقل من ذلك بكثير في تشكيل $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$. أما لو كان مقدار النشادر المستهلك لا يستهان به، لكان من الضروري اللجوء إلى طريقة الحساب التكراري للحصول على جواب أكثر دقة، وذلك بطرح مقدار النشادر المستهلك من التركيز الابتدائي، ثم استخدام التركيز الجديد لحساب كل من β الجديدة وقيمة الذوبان الجديدة.

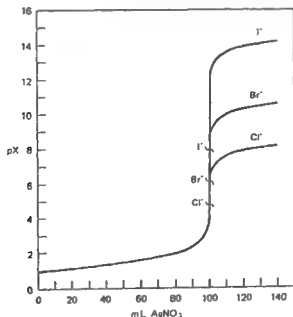
تأكد من أن تركيز النشادر الأولي المقترح صحيح.

9 - 4 معايرات الترسيب: Precipitation Titrations

تفيد المعايرات باستخدام المركبات المرسية في تعيين بعض العينات المجهولة، طالما أن التوازنات سريعة وأن عتبارول بدلنا طريقة لتعيين نقطة النهاية. وتفيد معالجة منحنيات المعايرة في تفهم كل من اختيار المشعر والدقة (precision) ومعايرة المزائج.

منحنيات المعايرة: Titration Curves

لندرس معايرة Cl^- بمحلول معياري من AgNO_3 . يحضر منحنى المعايرة برسم pCl (-log [Cl]) بدلالة حجم محلول AgNO_3 بطريقة مشابهة للتي استعملت في معايرات حمض أساسي. ويوضح الشكل 9 - 1 منحنى معايرة نموذجي. وتدل pX على اللوغاريتم السالب لتركيز الخالوجين. ففي بدء المعايرة لدينا 0.1M من Cl^- ولذلك تكون $\text{pCl} = 1$. ومع تقدم المعايرة، يزول من المحلول جزء من Cl^- على شكل AgCl . وتعيين قيمة pCl بالمتبقي من Cl^- ، إذ أن إسهام Cl^- الناجم عن تفكك الراسب مهم، إلا بمحور نقطة التكافؤ. وننتهي في نقطة التكافؤ بمحلول مشبع من AgCl ويكون $\text{pCl} = 5$ $\text{M} = 10^{-5} = \sqrt{K_{\text{sp}}} = [\text{Cl}]$ (انظر التفاعل 5). أما بعد نقطة التكافؤ، فتوجد زيادة من Ag^+ ، وتصبح تركيز Cl^- من تركيز Ag^+ و K_{sp} كما في المثال 5 - 7 في الفصل 5.



الشكل 9 - 1 منحنيات المعايرة غابلل حجم كل منها 100 مل من 0.10 M الكلور والبروم واليود بدوات الفضة ذات تركيز 0.10 M

وكلما كانت K_{sp} أصغر كان الانقطاع لدى نقطة التكافؤ أكبر. ويوضح ذلك مقارنة منحنيات معايرة كل من Cl^- و Br^- و I^- بدلالة Ag^+ في الشكل 9 - 1.

تبلغ قيم K_{sp} لكل من $AgCl$ و $AgBr$ و AgI كالتالي: 1×10^{-10} و 4×10^{-13} و 1×10^{-16} على التوالي. تتساوى تراكيز كل من الأيونات الثلاثة في بدء المعايرة، فبقى تراكيزها متساوية مع الاقتراب من نقطة التكافؤ، لأن الجزء الذي يترجح من المحلول هو نفسه للأيونات الثلاثة. ويكون $[X^-]$ في نقطة التكافؤ، أصغر من أجل K_{sp} الأصغر، وبالتالي pX أكبر من أجل محلول مشبع بالملح. أما بعد نقطة التكافؤ فتكون $[X^-]$ أصغر من أجل K_{sp} الأصغر، ويحصل كذلك على قفزة كبيرة في الـ pX . وهكذا يكون للمفعل الكلي انقطاعاً أكبر في الـ pX عند نقطة التكافؤ عندما يكون المركب أقل ذوباناً.

أما إذا أحرقت معايرة الكلور بالإتجاه المعاكس، أي أن نعاير Ag^+ بـ Cl^- ، فسوف يكون منحنى المعايرة عكس المبدى في 9 - 1، وذلك إذا رسم pCl بدلالة حجم Cl^- . فالذي يتحكم في تركيز Cl^- قبل نقطة التكافؤ، هو تركيز Ag^+ الزائد و K_{sp} ، أما بعد نقطة التكافؤ فيتحكم هذا التركيز بالزائد من تركيز Cl^- ، ويمكن بالمقابل رسم pAg بدلالة حجم محلول الكلور، وسيظهر المنحنى الناتج تماماً للمبدى المبين في الشكل 9 - 1.

تحري نقطة النهاية: المشعرات: *Detection of the End Point: Indicators*

يمكن تحري نقطة النهاية وتعيينها بقياس pCl أو pAg بالكروم مناسب وباستعمال مقياس كمون. وسنناقش ذلك في الفصل 11. وقد يكون من الأنسب استعمال مشعر. وتختلف نظرية للمشعرات هنا عنها في المشعرات حمض - أساس. وليس من الضروري أن تعتمد خواص المشعرات على تركيز أيون ما في المحلول، أي على pCl أو pAg . يشيع عادة استعمال نوعين من المشعرات، بشكل النوع الأول منها مركباً ملوناً مع العامل المعيار عند وجوده بكمية زائدة. أما النوع الثاني، ويعرف باسم مشعر الاستنزاء، فيمتز فحاة على سطح الراسب في نقطة التكافؤ، بسبب إحدى خواص الراسب عند هذه النقطة، ويغير لون المشعر عندما يمتز. تناقش الآلية فيما يلي:

1 - المشعرات التي تتفاعل مع العامل المعيار *Indicators Reacting with the Titrant*: يتوافر العديد من الأمثلة على هذا النوع من المشعرات، وتقدم طريقة موز في تعيين الكلور مثلاً عليها، بمايز الكلور بمحلول معياري من نترات الفضة، ويضاف مقدار ضئيل من ملح الكرومات الذوابة كمشعر، الأمر الذي يكسب المحلول لوناً أصفر. ولدى ترسيب الكلور بكامله، تتفاعل أول زيادة من Ag^+ مع المشعر لتؤسب كرومات الفضة الحمراء:



وبعد تركيز المشعر أمراً مهماً. فعلى Ag_2CrO_4 أن تبدأ بالترسيب في نقطة التكافؤ، التي يكون فيها محلول $AgCl$ مشبعاً. بحسب من K_{sp} تركيز Ag^+ عند نقطة التكافؤ فيساوي $10^{-6}M$. (وهو أقل من ذلك قبل نقطة التكافؤ). لذلك تبدأ Ag_2CrO_4 بالترسيب عندما يصبح تركيز Ag^+ مساوياً تماماً $10^{-6}M$. وبما أن جلداء ذوبان Ag_2CrO_4 يساوي 1.1×10^{-6} ، فإن تمرير $[Ag^+]$ المذكور في علاقة K_{sp} لكرومات الفضة يعطي تركيز CrO_4^{2-} اللازم لحصول الترسيب الذي هو $0.011M$.

$$[CrO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12} \quad (10^{-5})^2$$

$$[CrO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-2}M$$

وإذا كان التركيز أكبر من ذلك فسوف تبدأ Ag_2CrO_4 بالترسب عندما يكون $[\text{Ag}^+]$ أقل من 10^{-5} M (قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ). أما إذا كان تركيز أيون الكرومات أقل من 0.011 M ، فينبغي أن يزيد $[\text{Ag}^+]$ عن 10^{-5} M كي يحصل الترسيب (بعد نقطة التكافؤ).

يُحافظ عملياً على تركيز المشعر بين 0.002 إلى 0.005 M . وإذا زاد تركيزه عن ذلك فسوف يوجب لون الكرومات الأصفر الغامق لوناً راسب Ag_2CrO_4 الأحمر، ويحتاج عندئذٍ إلى زيادة من Ag^+ لإعطاء الكمية الكافية لرؤية الراسب. وينبغي الحرص دائماً على إجراء معايرة الشاهد وطرحه من المعايرة لتصحيح الأخطاء.

ينبغي إجراء معايرة مور في pH يساوي حوالي 8. فإذا كان المحلول شديد الحموضة ($\text{pH} < 8$) فسوف يكون جزء من المشعر على شكل HCrO_4^- ، ويحتاج إلى مزيد من Ag^+ لتشكيل Ag_2CrO_4 الراسب. أما فوق $\text{pH} = 8$ فقد ترسب ماعاء الفضة (لدى $\text{pH} < 10$). وتجري المحافظة على الـ pH بإضافة كربونات الصوديوم الصلبة إلى المحلول. (بالرغم من أن أيون الكربونات هو أساس برونستد قوي إلى حد ما، فإن تركيزه في محلول مشبع من كربونات الكالسيوم يكفي لإعطاء $\text{pH} = 8$).

تجوي معايرة مور في المحاليل الخفيفة القلوية.

تفيد طريقة مور في تمييز الكلور في المحاليل الملهتة أو غير الملهتة، كماء الشرب مثلاً. وللمثال الأحمر على هذا النوع من المشعرات توضحه معايرة فولارد. وتجمد هذه الطريقة على المعايرة غير المباشرة لتمييز الأنيونات التي تترسب مع الفضة (Br^- و Cl^- و SCN^-)، وتجري هذه المعايرة في وسط حمضي (HNO_3). تضاف زيادة محددة من AgNO_3 لوسيب الأيون قيد التحليل، ثم يعاير الزائد من Ag^+ بالمعايرة الرجعية بمحلول مشبع من ثيوسانات البوتاسيوم:



تحدد نقاط النهاية في هذه المعايرة بإضافة الحديد (III) على شكل شب الحديد (كبريتات النشادر والحديد)، الذي يشكل معقداً أحمر ذوياً مع الزائد من عامل المعايرة:



إذا كان الراسب AgX أقل انحلالاً من AgSCN ، فليس من الضروري عندئذٍ فصل الراسب قبل المعايرة، كما هي الحال مع I^- و Br^- و SCN^- . ولا يضاف المشعر في حالة معايرة I^- حتى يترسب I^- بكامله، إذ أنه سيتأكسد بالحديد (III). أما إذا كان الراسب أكثر ذوباناً من AgSCN ، فسوف يتفاعل مع عامل المعايرة ويعطي نقطة نهاية عالية ومتشعبة، كما هي حالة AgCl :



لذلك يفضل الراسب قبل إجراء المعايرة.

ومن نافلة القول أن على هذه المشعرات أن لا تشكل مركباً مع العامل المعاير أكثر ثباتاً من الراسب، إذ، في هذه الحالة، سيحدث التفاعل الملون بعد إضافة القطرة الأولى من عامل المعايرة.

2 - مشعرات الامتزاز **Adsorption Indicators**: في هذا النوع من المشعرات، يحدث تفاعل المشعر على سطح الراسب. ويوجد للمشعر، الذي هو نوع من الصباغ، في المحلول بشكل متأين، عادة أنيون In^- . ولشرح آلية عمل المشعر،

لا بد من العودة إلى الآلية الحاصلة أثناء التوسيب (الفصل 5).

لندرس معايرة أيون Cl^- بأيون الفضة Ag^+ . قبل بلوغ نقطة التكافؤ، يكون تركيز Cl^- هو الغالب، وتكون الطبقة الأيونية الممتزة مؤلفة من Cl^- . تقوم هذه الطبقة بالتناثر مع أيون المشعر، وتكون الطبقة الثانية من الأيونات (المقابلة) الممتزة بشكل متعطل، مؤلفة من الكاتيونات، مثل Na^+ :



أما بعد نقطة التكافؤ، فيكون تركيز Ag^+ هو الغالب ويصبح سطح الراسب مشحوناً إيجابياً، وتكون الطبقة الأيونية مؤلفة من Ag^+ . وستقوم هذه الطبقة بجذب أيون المشعر وامتزازه على الطبقة المقابلة:



يختلف لون المشعر الممتز عن لون المشعر الحر، ويعتمد اختلاف اللون هذا في تعيين نقطة نهاية التفاعل. وبمفسر ذلك بأن المشعر يشكل معقداً ملوناً مع Ag^+ ، أضعف من أن يوجد في المحلول، ولكن عملية امتزازه على سطح الراسب تيسر تشكله (أي يصبح دغير قابل للذوبان «).

كذلك فإن لـ pH دوره. فإذا كان منقطباً، فإن تفكك المشعر، الذي هو عادة حمض ضعيف، يكون محدوداً إلى درجة لا تسمح بامتزازه على شكل أنيون. كذلك ينبغي أن لا يمتز المشعر بقوة كبيرة لدى الـ pH المعني، وإلا

فسوف يزيح أنيون الراسب (مثلاً Cl^-) من الطبقة الأيونية قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ. وبمعد هذا، بالطبع، على درجة امتزاز أنيون الراسب. فمثلاً بشكل Br^- راسباً أكثر قابلية للذوبان مع Ag^+ ويمتز بقوة أكبر. لذلك يمكن استعمال مشعر يمتز بقوة أكبر.

يمكن تخفيض درجة امتزاز المشعر بزيادة الحموضة. فكلما كان المشعر حمضاً ذا قوة أكبر، اتسع مجال الـ pH الذي يمكن أن يمتز فيه. وبما أنه، في حالة Br^- ، يمكن استعمال مشعر أكثر حموضة (يمتز بقوة أكبر)، فإن pH للمعايرة يمكن أن يكون أكثر حموضة منه مع Cl^- .

يضم الجدول 9 - 1 قائمة ببعض مشعرات الاستراز، والفلوروسين صالح للاستعمال كمشعر لأي من أيونات الهالوجينات عند $\text{pH} = 7$ ، لأنه لن يزيح أبداً منها من الراسب. أما ثنائي كلوروفلوروسين فسيوزع Cl^- لدى $\text{pH} = 7$ ، لذلك فمثل النتائج لأن تكون أقل من الواقع عندما تجري المعايرة لدى $\text{pH} = 7$. ويطلق على معايرة أيون الكلور باستخدام هذه المشعرات « طريقة فاجان ». وقد كان المشعر الأول هو الذي أوصى به فاجان في الأصل، ولكن للمشعر المفضل الآن هو الثاني. أما الأيونين فلا يمكن استعمالهما في معايرة أيون الكلور لدى أي من قيم الـ pH لأنه يمتز بقوة زائدة.

ونظراً لأن أغلب نقاط النهاية في هذه المشعرات لا تنطبق على نقطة التكافؤ، لذا ينبغي تمييز العامل للمعاير بالمعايرة ذاتها المستعملة مع العينة، مما يؤدي أو يكاد إلى حذف الخطأ، بخاصة إذا استعمل للقدار ذاته تقريباً من العامل للمعاير في كل من التمييز والمعايرة.

الجدول 9 - 1 مشعرات الاستراز

المشعر	المعايرة	المحلول
فلوروسين	Ag^+ مع Cl^-	$\text{pH} 7 - 8$
ثنائي كلوروفلوروسين	Ag^+ مع Cl^-	$\text{pH} 4$

أحضر بروم كبريتول	Ag ⁺ مع SCN ⁻	pH 4 - 5
أوزن	Ag ⁺ مع Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	pH 2
بنفسجي النيل	Ag ⁺ مع Cl ⁻	عزل حمضي
رودامين G8	Ag ⁺ مع Br ⁻	HNO ₃ (≤ 0.3 M)
ثورين	SO ₄ ²⁻ مع Ba ²⁺	pH 1.5 - 3.5
أزرق بروم فنتول	مع Cl ⁻ مع Hg ²⁺	عزل 0.1 M
أورثو كروم T	Pb ²⁺ مع CrO ₄ ²⁻	عزل 0.02 M , معتدل

نقسم في محرمات الامتزاز
بالسطح الاعظمي، على عكس
للمعايير الوزنية.

ولعل المصدر الأساسي للملح في معايرة الفضة هو تفكك AgCl بالفضة الذي يغيره امتزاز للشعر. ومع ذلك يمكن، بالتصوير المناسب، تحقيق دقة من مرتبة جزء واحد في الألف.

يكون الراسب غير مشحون في نقطة التكاثر (لعدم وجود غلبة لأي من الأيونين). لذلك يميل الرواسب الغروية، مثل كلور الفضة، للتمسك عند هذه النقطة، لا سيما في حالة رج المحلول. إن هذا تماماً ما نبيه في المعايرة الوزنية، ولكنه عكس ما نصير إليه هنا. إذ أن ذلك يؤدي لإنقاص مساحة السطح الذي يمتز للشعر، مما يؤدي إلى تقليل حدة نقطة النهاية، ويتم منع تغير كلور الفضة بإضافة قليل من الليكسرين إلى المحلول.

معايرة الكبريتات بالباريوم: Titration of Sulfate with Barium

تعالج إحدى التحارب تعيين الكبريتات في البول بالمعايرة الترسيبية بواسطة أيون الباريوم. وكما في تعيين الكبريتات وزنياً بالترسيب على شكل كبريتات الباريوم، فإن هذه المعايرة عرضة للأخطاء بسبب الترسيب المشترك. فالكاتيونات مثل K⁺ و Na⁺ و NH₄⁺ (لا سيما الأولى منها) ترسب برفقة الباريوم على شكل كبريتات:



ويؤدي ذلك إلى إنقاص مقدار الباريوم اللازم لإتمام ترسيب أيون الكبريتات، ويعطي نتائج محسوبة متدنية. كذلك تقوم بعض أيونات المعادن بتعقيد للشعر وبالتالي بالتدخل في المعايرة. كذلك يمكن للأيونات الأخرى أن تشارك في ترسيب الباريوم مما يتسبب في الحصول على نتائج عالية. والأخطاء الناجمة عن أيون الكلور والوروم وفوق الكلورات يمكن تجنبها أما الفترات فلا بد من أن تكون الأخطاء غير موجودة. يمكن التخلص من تلك الأخطاء الكاتيونات بسهولة بواسطة نتائج مبادل كاتيوني قوي بشكله الهيدروجيني:



إذ يقوم، كما توضحه المعادلة، باستبدال الوترينات بالكاتيونات (في المحلول)، يشرح الفصل (17) أمس كروماتوغرافيا للمبادلات الأيونية.

تجري المعايرة في مزيج من مذيب مائي ولا مائي. يتقص للمذيب العضوي تفكك الشعير وبالتالي يعمق تشكل معقد الباريوم - للشعر، كما يؤدي إلى إعطاء راسب غير متكامل ذي امتزاز أفضل للشعر.

الأسئلة:

- 1 - اشرح طريقة فولفارد في معايرة الكلور وطريقة معايرة فاجان. أيهما تستخدم في التحاليل الحمضية؟ لماذا؟
- 2 - اشرح مبادئ مشعرات الامتزاز.

تأثير الحموضة على اللويان:

- 3 - احسب ذوبان AgIO_3 في 0.100M من HNO_3 . احسب أيضاً التركيزين التوازنيين لكل من IO_3^- , HIO_3 .
- 4 - احسب ذوبان CaF_2 في 0.100M من HCl . احسب أيضاً التركيزين التوازنيين لكل من F^- و HF .
- 5 - احسب ذوبان PbS في 0.0100M من HCl . احسب أيضاً التركيز التوازني لكل من S^{2-} و HS^- و H_2S .

تأثير التعقيد على اللويان:

- 6 - يشكل أيون الفضة معقد 2:1 متعاقباً مع الاثيلين ثنائي أمين (إين)، بسابقي التوازن $K_{\text{sp}}=5.0 \times 10^{-4}$ و $K_{\text{sp}}=1.4 \times 10^{-9}$. احسب ذوبان كلور الفضة في 0.100M من الاثيلين ثنائي أمين. احسب أيضاً التركيزين التوازنيين للمعقدين الناتجين عن التفاعل $\text{Ag}(\text{en})^+$ و $\text{Ag}(\text{en})_2^+$.

حسابات موازنة الكتلة:

- 7 - احسب ذوبان AgIO_3 في 0.010M من HNO_3 باستخدام طريقة موازنة الكتلة. قارن مع نتائج التمرين 3.
- 8 - احسب ذوبان PbS في 0.010M من HCl باستخدام طريقة موازنة الكتلة. قارن مع نتائج التمرين 5.
- 9 - احسب ذوبان AgCl في 0.100M من الاثيلين ثنائي أمين. قارن مع نتائج التمرين 8. ثابت التشكل معطى في التمرين المذكور.

تعيينات الراسب الكمية:

- 10 - يعين أيون الكلور في محلول ملح بطريقة فولفارد. تعالج قطلة بمحجم 10.0 مل من المحلول بمقدار 15.0 مل من محلول مبياري من AgNO_3 تركيزه 0.1182M . تحتاج معايرة الزائد من الفضة بمحلول مبياري من KSCN تركيزه 0.101M إلى 2.38 مل للوصول إلى نقطة نهاية $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$ الحمراء. احسب تركيز أيون الكلور في محلول الملح مقدراً به غ/ل.

- 11 - يرتكب، في معايرة أيون الكلور بطريقة مور بنزوات الفضة، خطأ في تحضير المشعر. فبدلاً من وجود مشعر الكرومات الذي تركيزه 0.011M في قارورة المعايرة لدى نقطة النهاية، وجد مقدار 0.0011M فقط من المشعر. فإذا احتوت القارورة على 100 مل لدى نقطة النهاية، فما هو الخطأ في المعايرة بالملياليتر من العامل الماسر 0.10M ؟ أعمل لخطأ الناتج من لون المحلول.

ELECTROCHEMICAL CELLS AND ELECTRODE POTENTIALS

الخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترود

لعل أسلوب معايرات الأكسدة - الإرجاع - ريدوكس - Redox هو واحد من أهم أساليب المعايرات، الذي يحصل فيه تفاعل عامل مؤكسد مع عامل مرجع. وتعرف الأكسدة بأنها خسارة الإلكترونات التي يأخذها عامل مؤكسد (الذي يخضع للإرجاع، أي مرجع) لإعطاء حالة أكسدة أعلى أو أكثر إيجابية، ويعرف الإرجاع بأنه ربح الإلكترونات من عامل مرجع (الذي يتأكسد) لإعطاء حالة أكسدة أدنى أو أكثر سلبية. ويعتمد تفهم هذه التفاعلات على الإحاطة بالخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترود. نناقش في هذا الفصل كلاً من الخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترود والمعادلة نرنست التي تصف كمونات الالكترود ومحدودية تلك الكمونات. وننتقل في الفصل الحادي عشر إلى مناقشة للمعايرة الكمونية، التي تعتمد استخدام قياسات الكمون لتحديد التركيز، بما في ذلك الكورود الـ pH الزجاجي والالكترودات الانتقالية الأيون. أما في الفصل الثاني عشر فنصف معايرات الأكسدة والإرجاع والمعايرات الكمونية التي نستخدم فيها القياسات الكمونية لتحديد نقطة النهاية. ونلقي نظرة مراجعة في ذلك الفصل على موازنة تفاعلات الأكسدة - إرجاع، لضرورة ذلك في حسابات المعايرات الحسمة.

الأكسدة هي خسارة
الإلكترونات والإرجاع هو ربحها.

10 - 1 المبادئ: Principles

إن تفاعل الأكسدة - الإرجاع (الذي يسمى عادة تفاعل Redox "أكسارجاع") هو تفاعل يحصل بين عامل مرجع وآخر مؤكسد:



حيث يرجع Ox_1 إلى Red_1 ويتأكسد Red_2 إلى Ox_2 . Ox_1 هو العامل المؤكسد و Red_2 هو العامل المرجع. إن ميل مادة ما للأكسدة أو للإرجاع.. يعتمد على كمون إرجاعها، الذي يحدد له بعد قليل. يميل المادة المؤكسدة إلى أخذ الكورون أو أكثر لوجه إلى حالة أكسدة أدنى:



وبالمقابل يميل المادة المرجعة إلى إعطاء الكورون أو أكثر لتتأكسد:



وإذا كانت إحدى صيغ أيون المعدن معقدة، فيستكون أكثر ثباتاً وبالتالي يكون إرجاعها أكثر صعوبة، لذلك فإن ميلها لتلقي الإلكترونات سيتناقص إذا لم تكن الصيغة المرجعة معقدة أيضاً، ليحفظ ذلك أكثر ثباتاً وأسهل تشكلاً. ولا بد لتفهم ميل المواد للأكسدة والإرجاع من الإحاطة بالخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترودات.

العامل المؤكسد يُرجع والعامل
المرجع يتأكسد.

10. 2 الخلايا الكهروكيميائية: Electrochemical Cells

هناك نوعان من الخلايا الكهروكيميائية: الخلايا الغلفانية (الفولطية) والخلايا الكهليلية. ففي النوع الأول يحصل تفاعل كيميائي تلقائياً لإعطاء طاقة كهربائية. وتعد كل من المدخلة الرصاصية ومدخلة المصباح اليدوي مثالين عامين

في الخلية الغلفانية ينتج التفاعل الكيميائي التلقائي كهرباء. ولا يحصل ذلك إلا إذا اختلفت دارة الخلية، كما في حالة استعمال المصباح اليدوي. يحدد كمون الخلية بطرق كمون نصفية التفاعل. وعندما يعضى التفاعل إلى نهايته، تنفذ الخلية (تفرغ) ويصبح الكون صفراً.

على النوع الأول، وتستخدم في النوع الثاني، الطاقة الكهربائية، لإزغام تفاعل غير تلقائي على الحدوث في عكس الاتجاه للواقع خلية غلفانية. وكمثال على ذلك التحليل الكهربائي للماء، وفي كلا النوعين من الخلايا، يدعى الألكتروليت الذي تحصل عليه الأكسدة الأتود (المصعد) والألكتروليت الذي يحصل عليه الإرجاع الكاثود (المهبط). وسنكون للخلايا الغلفانية أهمية كبيرة في نقاشنا في الفصلين التاليين. أما الخلايا الكهليلية فلها دورها المهم في نقاشنا للطرق الكهروكيميائية كالمطريقة الوزنية الكهربائية التي يحدث فيها ترسيب معدن ما كالكحاش على سطح الكاثود (كاثود) ثم وزنه بعدئذ، وذلك بتطبيق كمون مناسب لإحداث هذا التفاعل التلقائي.

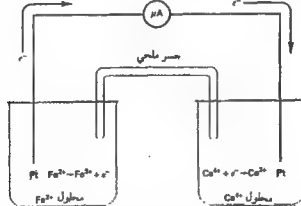
لندرس تفاعل الأكسدة - الإرجاع التالي:



في الخلية الكهروكيميائية نضع تفاعل على الحدوث بالاتجاه المصالح بتطبيق كمون خارجي فوجد هذه وتعاكس الكون التلقائي.

فلدى مزج محلول من Fe^{2+} مع آخر يحتوي على Ce^{4+} ، يكون هناك ميل معين لدى الأيونات لنقل الألكترونات. لنفرض أن كلا من Fe^{2+} و Ce^{4+} موجودة في وعاء منفصل، وأن الوعاءين متصلان بجسر ملحي، كما هو مبين في الشكل 1 - 10. (الجسر الملحي يسمح للشحن بالانتقال عبر المحلول ولكنه يمنع امتزاج المحلولين).

لا يحدث أي تفاعل في هذه الحالة، لأن المحلولين لا يتماسان. وليس من الضروري دائماً استخدام جسر ملحي، بل يقتصر ذلك على الحالة التي تقوم فيها للملاحظات أو التواضع لدى الأتود أو الكاثود بالتفاعل بعضها مع بعض، فيكون تعديل من الضروري منعها من الامتزاج التلقائي. لنضع الآن سلكاً من البلاتين الحامل في كل من المحلولين ثم نصل السلكين فيشكل لدينا بهذا الترتيب خلية غلفانية. ويدل مقياس ميكرو أمبير موصل بالدارة على التسلسل على مرور تيار فيها. يتأكسد Fe^{2+} لدى سلك البلاتين (الأتود):



الشكل (10 - 1) خلية غلفانية

تتعلق الأيونات وتحرره عن السلك إلى الوعاء الآخر الذي يجري فيه إرجاع Ce^{4+} (لدى الكاثود):



ويحصل هذا نتيجة لمل هذه الأيونات لنقل الإلكترونات. وتكون النتيجة الحاصلة حدوث التفاعل المبين بالمعادلة 10 - 6، الذي سيحدث أيضاً فيما لو مزج Ce^{4+} و Fe^{2+} معاً في وعاء واحد. يمكن اعتبار سلكي البلاتين الكرودين، وسوف يكون لكل منهما كمون كهربائي يتحدد بميل الأيونات للتخلي عن الإلكترونات أو كسبها، يطلق عليه اسم كمون الالكروود. وبمثل مقياس كمون موضوع بين الالكرودين (على الفرع) على فرق الكمون بينهما وكلما ازداد فرق الكمون، كلما ازداد ميل التفاعل للحدوث بين Fe^{2+} و Ce^{4+} ويمكن استخدام القوة الدافعة للتفاعل الكيميائي (فرق الكمون) للقيام بعمل كإضاءة مصباح يدوي أو إدارة محرك، كما في حالة للمخبرة.

تدعى المعادلتان 10 - 5 و 10 - 6 نصفى التفاعل. ولا يمكن لنصف تفاعل أن يحدث وحده، بل يجب أن يكون هناك مانع للإلكترونات (عامل مرجع) وأخذ للإلكترونات (عامل مؤكسد). وفي هذه الحالة يكون Fe^{2+} هو العامل المرجع و Ce^{4+} هو العامل المؤكسد. وسوف يولد كل من نصفى التفاعل كموناً محدداً يكسبه الالكروود الحامل للمغناطيس في المحلول.

إذا كانت جميع كمونات أنصاف التفاعلات قابلة للقياس، فيمكن تعيين أي العوامل للمؤكسدة والمرجعة مستقلاً، ولسوء الحظ لا توجد طريقة يمكن بها قياس كمونات الالكروودات الفردية، والذي يمكن قياسه، كما سلف ذكره، هو الفرق بين كموني الكرودين. ولقد اصطلاح على إعطاء كمون نصف التفاعل التالي^(١):



قيمة 0.000 فولت. ويدعى هذا الالكروود بالكروود الهيدروجيني النظامي (NHE) أو الكروود الهيدروجيني المعياري (SHE). وقد قيس فرق الكمون بين نصف التفاعل هذا وأنصاف التفاعلات الأخرى باستخدام الخلايا الغلفائية، ورتبت النتائج بشكل متناقض. ويضم الجدول (10 - 1) بعضاً منها. تعتمد الكمونات على الراكيز وتشير جميع الكمونات المعيارية إلى حالة فعالية تساوي الواحد للأشكال الموجودة كلها. (أو إلى ضغط جزئي يساوي الواحد في حالة الغازات، كما في حالة الهيدروجين في الالكروود (NHE). وتقدم فيما يلي وصفاً لتأثير التركيز على الكمون. وهناك قائمة أعم بالكمونات في الملحق.

تنسب الكمونات لأنصاف التفاعلات مكتوبة على شكل إرجاع، لذا فهي تمثل كمونات إرجاع. وسوف نستخدم اصطلاح جيس - ستوكهولم للكمون، الذي تم تتيه في المؤتمر السابع عشر للمؤتمر العالمي لاتحاد الكيمياء البحتة والتطبيقية في ستوكهولم 1953. ويعرّف هذا الاصطلاح يكتب نصف التفاعل على شكل إرجاع، ويزداد الكمون بازدياد ميل الشكل للمؤكسد في نصف التفاعل.

للإرجاع. يبلغ كمون الالكروود $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$ مقدار 0.15 V، ويعني آخر فإن كمون نصف التفاعل هذا بالنسبة إلى NHE في غلبة كذلك التي في الشكل 1 - 10 يساوي 0.15 V.

^(١) يمكن كتابة هذا التفاعل على النحو: $H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2$ فالطريقة التي يكتب فيها التفاعل لا تؤثر على كمونه.

بما أن هذين الزوجين كمون إرجاع أعلى (أكثر إيجابية) من كمون NHE فإن ميل Sn^{4+} أن يرجع أكثر من ميل H^+ . ويمكن التوصل إلى التعاميم التالية انطلاقاً من كمونات الالكترودات:

1 - كلما كان كمون الالكترود أكثر إيجابية كلما ازداد ميل الشكل للأكسدة لأن يرجع. وبكلمات أخرى، كلما كان كمون الالكترود أكثر إيجابية كلما كان الشكل للأكسدة عاملاً مؤكسداً أقوى، وكان الشكل المرجع عاملاً مرجعاً أضعف.

الجدول 10 - بعض قيم الكمونات المختارية

نصف التفاعل	E^0, V
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.695
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	1.81
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.20
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	0.88
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	0.86
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0.6197
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	0.5355
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.763
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828

2 - كلما كان كمون الالكترود أكثر سلبية، كلما ازداد ميل الشكل المرجع أن يتأكسد، بكلمات أخرى كلما كان كمون إرجاع الالكترود أكثر سلبية، كلما كان الشكل للأكسدة عاملاً مؤكسداً أضعف وكان الشكل المرجع عاملاً مرجعاً أقوى.

إن كمون إرجاع الالكترود $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$ شديد الإيجابية، لذا فإن Ce^{4+} عامل مؤكسد جيد
عامل مؤكسد قوي، بينما Ce^{3+} عامل مرجع ضعيف. ومن جهة أخرى فإن كمون Ce^{4+} عامل مؤكسد جيد
يسبب كمون الإرجاع العالي

(ولكن Ce^{3+} عامل مرجع ضعيف).

Zn عامل مرجع قوي بسبب كمون الإرجاع المنخفض (ولكن Zn^{2+} عامل مؤكسد ضعيف).

الالكروم $\text{Zn} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ شديد السلبية، لذا فإن Zn^{2+} عامل مؤكسد ضعيف بينما Zn التوتياء للمعدنية، عامل مرجع قوي.

يكون الشكل المؤكسد في نصف تفاعل قادراً على أكسدة الشكل المرجع في نصف تفاعل آخر له كمون إرجاع أكثر سلبية من الأول والعكس بالعكس، أي يستطيع الشكل المرجع في نصف تفاعل إرجاع الشكل المؤكسد، في نصف تفاعل آخر له كمون إرجاع أكثر إيجابية.

لنأخذ كمثال نصفي التفاعلين



هناك طريقتان ممكنتان لحثوث التفاعل بين العامل للمؤكسد والعامل المرجع في نصفي التفاعل هذين، ويتم التوصل إلى ذلك بطرح أحد نصفي التفاعل من الآخر (بعد ضرب التفاعل الأول بـ 2 لحذف الإلكترونات):



(ليس التفاعل بين Fe^{3+} و Sn^{4+} ممكناً (لأن كلاهما عامل مؤكسد). أو بين Fe^{2+} و Sn^{2+} (لأن كلاهما عامل مرجع)). ويلقاء نظرة على قيم الكمونات نستنتج أن التفاعل (10 - 10) سيحصل، أي أن الشكل المرجع Sn^{2+} في التفاعل 9 - 10 (ذا الكمون الأكثر سلبية) سيتفاعل مع الشكل للمؤكسد في التفاعل 8 - 10 (ذي الكمون الأكثر إيجابية). يلاحظ أن عدد الإلكترونات للمنوحة وللقبولة يجب أن يكون واحداً (انظر الفصل 12 حول موازنة تفاعلات الأكسدة - الإرجاع).

مثال (10 - 1): صنف المواد للمؤكسدة في سلسلة المواد التالية بحسب تناقص قدرتها على الأكسدة، والمواد للإرجعة بحسب تناقص قدرتها على الإرجاع: $\text{Zn}^{2+}, \text{H}^+, \text{I}^-, \text{Fe}^{3+}, \text{IO}_3^-, \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2$.

الحل:

بالرجوع إلى الجدول 10 - 1 يبدو أن المركبات التالية هي عوامل مؤكسدة (هي في شكلها للمؤكسد). وترتب بحسب تناقص E^0 الإيجابية لها: (من اليسار إلى اليمين) $\text{Zn}^{2+}, \text{H}^+, \text{Fe}^{3+}, \text{IO}_3^-, \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2$ ويكون MnO_4^- عامل أكسدة جيد، وأما Zn^{2+} فعامل أكسدة ضعيف. أما البقية فهي في شكلها المرجع، وترتب حسب تناقص قدرتها الإرجاعية كالتالي: $\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}, \text{I}^-$ حيث I^- عامل إرجاع جيد، في حين Ce^{4+} عامل إرجاع ضعيف.

إذا طرحنا الكمونات بالطريقة نفسها التي طرح بها أنصاف التفاعلات، نحصل على كمون الخلية الذي سلاحظ في خلية غلفانية (المعادلة 10 - 8 مطروح منها للمعادلة 10 - 9)، أو $E = 0.820 \text{ V} = 0.771 \text{ V} - 0.154 \text{ V}$. وإذا كان كمون الخلية المحسوب موجباً فسوف يمضي التفاعل تلقائياً كما هو مكتوب. أما إذا كان سالباً فسوف يحدث التفاعل في الاتجاه المعاكس.

وهذا ناتج عن الاصطلاح أنه من أجل تفاعل تلقائي تكون الطاقة الحرة سالبة. تعطي الطاقة الحرة في الشروط المعيارية بالمعادلة:

تفاعل الخلية التلقائي هو السلي، يعطي كمون خلية موجب عند طرح نصف تفاعل من آخر.

$$\Delta G^0 = -nFAE^0 \quad (10 - 12)$$

وهكذا فإن فرق الكمون للرجب يوفر الطاقة الحرة السالبة اللازمة للتفاعل. وبالتالي يمكن بالنظر إلى الكمونات المعيارية لتفاعلين، وبالاكتفاء على إشارتهما، معرفة أي تجمع بين نصفي التفاعلين سيعطي تغير طاقة حرة سالبة ويكون بالتالي تلقائياً. فمثلاً من أجل نصف التفاعل $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ تبلغ E^0 مقدار $+1.61 \text{ V}$ ، ومن أجل نصف التفاعل $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ تبلغ $+0.771 \text{ V}$. وتكون ΔG^0 لأول أكثر سلبية منها للثاني، ولذلك فإن طرح الثاني من الأول سيعطي تفاعلاً تلقائياً طاقته الحرة سالبة. أي أن Ce^{4+} ستؤكسد تلقائياً Fe^{2+} .

بالاصطلاح، تكتب الخلية دائماً والأنود (المصعد) إلى اليسار:

$$\text{كاثود/محلول/أنود} \quad (10 - 13)$$

ويتمثل الخطوط المحدود الفاصلة بين طور الألكتروليت وطور المحلول أو بين طورَي المحلول. ففي الشكل 10 - 1 مستكتب الخلية على النحو التالي:



حيث $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4$ تمثل تراكيز المركبات المختلفة. ويتمثل الخط المزوج الجسر الملحي. وإذا شُكلت خلية غلفانية من نصفي تفاعل الحديد والقصدير السابقين فستكتب على النحو التالي:



الأنود هو الألكتروليت الذي تحصل عليه الأكسدة، أي نصف التفاعل الأكثر سلبية.

وبما أن الأكسدة تحصل لدى الأنود (المصعد) والإرجاع يحصل لدى الكاثود (المهبط)، لذا يوضع العامل المرجع الأقوى على اليسار والعامل المؤكسد الأقوى على اليمين، يعطى كمون الخلية بالعلاقة

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{مصعد}} = E_{\text{يمين}} - E_{\text{يسار}} \quad (10 - 16)$$

حيث $E_{\text{ك}}$ هي كمون الألكتروليت الأكثر إيجابية و $E_{\text{م}}$ هي كمون الألكتروليت الأكثر سلبية. وعندما يتم إنشاء الخلية بالشكل الملائم، فسيكون كمونها المحسوب موجباً دوماً، ويكون تفاعلها مكتوباً بشكل صحيح، أي أن تفاعل الكاثود يكون إرجاعاً وتفاعل الأنود أكسدة. ويكون لدينا من أجل الخلية (10 - 16) في الشروط المعيارية:

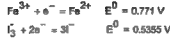
$$E_{\text{خلية}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 = 0.771 - 0.184 = 0.617 \text{ V}$$

ونسوق أمثلة أخرى على تفاعلات الأكسدة - الإرجاع الممكنة، مثلاً Fe^{3+} يؤكسد Mn^{2+} بينما يؤكسد MnO_4^-

يجب أن يكون فرق الكمون بين المعايير والمادة الممحصلة حوالي $0.2 - 0.3 \text{ V}$ على الأقل، وذلك لإعطاء نقطة نهاية حادة.

أيون Fe^{3+} . أما إذا فهو مؤكسد محتدل وسيقوم بأكسدة Sn^{2+} . من جهة أخرى فإن عامل مرجع لا يستهان به ولذا يرجع كلاً من Fe^{3+} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ وغيرهما. وكما يكون التفاعل منتهياً إلى درجة تسمح بالحصول على نقطة نهاية حادة في اللاميرة، يجب أن يكون هناك فرق قدره $0.2 - 0.3$ فولت على الأقل بين كمون للمسريرين.

مثال (10 - 2): عين من خلال الكمونات الواردة في الجدول (10 - 1) التفاعل بين أنصاف التفاعلات التالية واحسب كمون الخلية الموافق.



الحل:

بما أن الكيمون $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ هو الأكثر إيجابية بين الاثنين، فإن Fe^{3+} عامل مؤكسد أفضل من I_2 ، لذلك سيقوم Fe^{3+} باكسدة I^- ويكون $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = E^0_{\text{أنود}} - E^0_{\text{كاثود}} = E^0_{\text{خلية}}$. وبالأسلوب نفسه يجب طرح التفاعل الثاني من الأول (بعد ضربه بـ 2) للحصول على تفاعل الخلية الكلي:



تحدد الملاحظة أن ضرب أي نصف تفاعل بعامل صحيح لا يغير من كيمونه.

10 - 3 معادلة نرنست: The Nernst Equation

يجب استخدام القعاليات في معادلة نرنست، لكننا نستعمل الواكيز هنا، لأننا في المعايير تعامل مع فرق كيمون كهود، لذا تكون الأخطاء صغيرة.

عُيِّنت الكمونات الواردة في الجدول 10 - 1 في الحالة التي تكون فيها فعاليات كل من المؤكسدات والمختزلات (وجميع المركبات الأخرى) تساوي الواحد، لذلك يطلق عليها تسمية الكمونات المعيارية ويرمز لها بـ E^0 . ويعتمد كل من هذه الكمونات على تراكيز أنواع المركبات، وفق علاقة تعرف بمعادلة نرنست:

$$a\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons b\text{Red} \quad (17 - 10)$$

$$E = E^0 - \frac{2.3026 \text{ RT}}{nF} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad (18 - 10)$$

حيث E هي كيمون الإرجاع في الواكيز المحددة، و n عدد الإلكترونات المتضمنة في نصف التفاعل (عدد المكافئات في المول الواحد)، و R هو ثابت الغاز الكامل (8.3143 جول/كولون درجة $^{-1}$ مول $^{-1}$)، و T درجة الحرارة المطلقة و F هو ثابت فارادي (96.487 كولون مكافئ $^{-1}$). وفي الدرجة 25°C (298.15 K) تكون قيمة $2.3026 \text{ RT}/F = 0.05916$ أو $(1.9842 \times 10^{-4}) (273.15 + ^\circ\text{C})$. توجد تراكيز المواد النقية كالأوساب والسوائل (H_2O) مساوية للواحد.

مثال (10 - 3): يساوي تركيز محلول من $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 10^{-3} M ومن Cr^{3+} 10^{-2} M ، فإذا كانت pH هذا المحلول 2.0، فما هو كيمون نصف التفاعل؟

الحل:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- &\rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \\ E &= E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \\ &= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-3})(10^{-2})^{14}} \end{aligned}$$

بشكل أدق يجب استعمال القعاليات وليس الواكيز ولكننا نستخدم الواكيز هنا. أما في الفصل التالي، فسوف نستخدم القعاليات في التنبؤات الكيمونية من أجل الحساب المباشر للواكيز

$$= 1.33 - \frac{0.059}{8} \log 10^{27} = 1.33 - 27 \left(\frac{0.059}{8} \right) \\ = 1.06 \text{ V}$$

إن هذا الكيون المحسوب هو الكيون الذي سيأخذ الإلكترون بالنسبة لـ NHE، إذا وضع الإلكترود في المحلول، وهو قياس لقوة أكسدة المحلول أو إرجاعه. نظرياً سيكون الكيون لا نهائياً في حالة خلط المحلول من Ce^{3+} . وعملياً يكون الكيون دائماً محدد القيمة (ولكنه يستحيل حسابه من معادلة نرنست البسيطة). فلما أن يكون هناك مقدار ضئيل من الشوائب من الشكل للأكسيد أو المرجع، أو أن يُحدد الكيون، وهو الأرجح، بنصف تفاعل آخر، كأكسدة أو إرجاع الماء، مما يمنحه من الخفض إلى اللانهاية.

لإنشاء منحني معايرة، نفحص الكيون التوازني للإلكترود الذي عندما يكون كيون الخلية صفراً بعد تفاعل المادة المعيارية (المعاير) مع المادة المخلطة، يكون لكل الإلكترودين الكيون نفس كما تعطيه معادلة نرنست لأي من نصفي التفاعل.

يمكن حساب كيون الكورود شامل في محلول يحتوي على أيونات نصفي تفاعل متوازنين (مثلاً نقاط معايرة مختلفة) باستخدام معادلة نرنست لأي من نصفي التفاعل. ويرجع هذا إلى أن التفاعل عندما يصل إلى التوازن، يتساوى كيون كل من نصفي التفاعل، وإلا فالتفاعل مستمر. وسأخذ الإلكترود المغموس في المحلول كيون التوازن، الذي يتحكم فيه، وفق معادلة نرنست، الدواكيز التوازنية لأي من نصفي التفاعل.

مثال (40 - 4): يضاف 5.0 مل من محلول Ce^{4+} تركيزه 0.10 M إلى 5.0 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.3 M. احسب كيون الكورود البلاتين المغموس في المحلول (بالنسبة لـ NHE).

الحل:

نبدأ بمقدار Fe^{2+} ميلي مول $1.5 = 0.30 \times 5$ ونضيف Ce^{4+} ميلي مول $0.50 = 0.1 \times 5$ ، وهكذا يتشكل بمقدار 0.50 ميلي مول من كل من Fe^{3+} و Ce^{3+} ويبقى مقدار 1.0 ميلي مول من Fe^{2+} . يقع التفاعل لدى التوازن بعيداً إلى أقصى اليمين إذا كان هناك فرق قدره 0.2 فولط على الأقل بين الكميونين المعيارين لنصفي التفاعل. ولكن كمية ضئيلة من Ce^{4+} تبقى لدى التوازن وتتشكل كمية مساوية من Fe^{2+} :



$$1.0 + x \quad x \quad 0.50 - x \quad 0.50 - x$$

حيث x والأرقام الأخرى معطاة بالميلي مول. ويشبه هذا "الثاني" الذي يحدث في التوسيب أو في تفاعلات حمض - أساس، إذ أن انزياحاً ضئيلاً إلى اليسار يمثل هنا "الثاني". بما أن x صغير جداً بالنسبة لكل من 0.50 و 1.0 فيمكن إهماله.

ويمكن استخدام أي من نصفي التفاعل لحساب الكيون. وبما أن تراكيز كلا النوعين في الزوجين $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ و $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ معلوم فسنستخدم العلاقة التالية:



$$0.50 \quad 1.0$$

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

الحجم النهائي 10 مل، إذن:

$$E = 0.771 - 0.059 \log \left(\frac{1.0 \text{ mmol} / 10 \text{ mL}}{0.50 \text{ mmol} / 10 \text{ mL}} \right) = 0.771 - 0.059 \log 2.0$$

$$= 0.771 - 0.059 (0.30)$$

$$= 0.753 \text{ V}$$

يمكن حساب كمون الخلية من الفرق بين كموني نصفي تفاعلها لإعطاء كمون موجب محسوباً من معادلة نرنست.

$$E_{\text{خلية}} = E_p - E_r \quad (19 - 10)$$

كما هي معطاة في للمعادلة (10 - 16)

وفي حالة المثال 10 - 2.

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}$$

$$= \left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right) - \left(E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]} \right) \quad (20 - 10)$$

$$= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}^-]^3}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}_3^-]}$$

يلاحظ أننا احتجنا إلى ضرب نصف التفاعل $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ بـ 2 (كما في حالة طرح نصفي التفاعل) وذلك لنظم الحديدين للوغارتمين معاً (إذ $n = 2$)، وتكون للمعادلة النهائية هي المعادلة نفسها التي سنكتبها من تفاعل الخلية. لاحظ أيضاً أن $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0$ هو كمون الخلية المعياري $E_{\text{خلية}}^0$.

يمثل الحد الواقع بعد اللوغارتم صيغة ثابت توازن التفاعل:

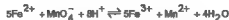


يمثل كمون الخلية ميل تفاعلها للحدوث عندما تجمع الأنواع للتفاعلة سوية (تماماً كما هو الحال في اللدخنة، أي أنه يمثل كمون القيام بعمل). وبعد وصول التفاعل إلى التوازن يصبح كمون الخلية بالضرورة صغيراً. والتفاعل منتهياً (أي لا يمكن تلقي مزيد من العمل من الخلية). وهذا يعني أن كموني نصفي التفاعل متساويان لدى التوازن. وهذا ما يحصل عندما، مثلاً تصبح اللدخنة قارفة.

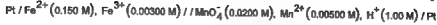
مثال (10 - 6): يخزى كأس على محلول تركيزه 0.0200 M و KMnO_4 M و 0.00500 من MnSO_4 و 0.500 M من H_2SO_4 ويحتوي كأس آخر على محلول تركيزه 0.150 M و FeSO_4 M و 0.00150 من $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. يوصل الكأسان بمسرحي ويوضع الكورود من البلاتين في كل منهما. يوصل الالكزودان عو سلك ويوضع مقياس كمون بينهما. ماهو كمون كل من نصفي الخلية (أ) قبل التفاعل (ب) وبعد التفاعل؟ وما هي قيمة كمون الخلية المقيس في (ج) بدء التفاعل و (د) بعد وصول التفاعل إلى التوازن؟ افترض أن H_2SO_4 يتأين بشكل كامل وأن الحجمين متساويان في الكأسين.

الحل:

تفاعل الخلية هو:



والخلية هي:



$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (7)$$

$$= 0.771 - 0.059 \log \frac{(0.150)}{(0.00300)} = 0.671 \text{ V}$$

$$E_{\text{Mn}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

$$= 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{(0.00500)}{(0.0200) (1.00)^8} = 1.52 \text{ V}$$

(ب) عند التوازن $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Mn}}$ يمكن حساب E من أي من نصفي التفاعل، لحساب أولاً التراكيز التوازنية. ستفاعل خمسة مولات من Fe^{2+} مع كل مول من MnO_4^- . وبما أن Fe^{2+} هي ذات التركيز الأغلب فستتناقص بمقدار 0.100 M. يبقى مقدار 0.050 M من Fe^{2+} ويتشكل مقدار 0.10 M من Fe^{3+} (يصبح للمقدار الكلي = 0.103 M = 5×0.0200). وفي النهاية يتحول كل من MnO_4^- إلى Mn^{2+} (0.0200M) ليصبح تركيزه الكلي 0.0250 M. ويبقى مقدار ضئيل مجهول من MnO_4^- لدى التوازن، ونحتاج لحسابه إلى معرفة ثابت التوازن، الذي يمكن الحصول عليه من $0 = E_{\text{Mn}} - E_{\text{Fe}}$ عند التوازن - انظر للمعادلة 10 - 20 - التي ستعالج في الفصل 12. بما أن $[\text{Fe}^{2+}]$ و $[\text{Fe}^{3+}]$ معلومان نكتب:

$$E_{\text{Mn}} = E_{\text{Fe}} = 0.771 - 0.059 \log \frac{(0.030)}{(0.130)} = 0.780 \text{ V}$$

بلاحظ أن كموني نصفي الخلية لدى التوازن يقمان بين قيمتي كموني نصفي الخلية قبل التفاعل.

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{Mn}} - E_{\text{Fe}} = 1.50 - 0.671 = 0.85 \text{ V} \quad (ج)$$

(د) عند التوازن يكون $E_{\text{Mn}} = E_{\text{Fe}}$ وكذلك يكون $E_{\text{خلية}} = 0$ بلاحظ أنه إذا لم يكن أحد الأنواع موجوداً في البدء في نصف التفاعل لما أصبح بالإمكان حساب الكمون الابتدائي لنصف التفاعل هذا.

10 - 4 الكمون الصفيقي: Formal Potential

إن قيم E^0 الواردة في الجدول 1 - 1 هي من أجل الحالة التي تكون فيها جميع الأنواع ذات فعاليات تساوي 1 M. ومع ذلك يمكن أن يعتمد كمون نصف التفاعل على شروط المحلول. فمثلاً تساوي E^0 لـ $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ 1.81 فولط. لكن يمكن تغيير هذا الكمون بتغيير الحمض المستخدم في تحضير المحلول. (انظر الجدول 5 - C في الملحق). وسبب ذلك يرجع إلى أن أيون الحمض يعتمد في السوربوم، مما يؤدي إلى إنقاص تركيز أيون السوربوم الحر. يستخدم الكمون الصفيقي عندما لا تكون جميع الأنواع معلومة.

فإذا كنا نعلم صيغة المعقد، أمكننا كتابة نصف تفاعل جديد يتضمن أنيون الحمض ثم نعين قيمة E^0 لهذا التفاعل، مع إبقاء جميع الأنواع الأخرى لدى فعالية تساوي الواحد. ولكن للمعادلات تكون على الأغلب ذات بنية مجهولة. لذلك نعرف "الكمون الصفيقي" ونرمز له بـ E^0 ، وهو الكمون المعياري لزوجي أكسدة/إرجاع بتركيز قدره 1 M لكل من الشكل للمؤكسد والشكل المرجع وبشروط محلول محددة.

مثلاً يساوي الكيمون الصفيحي للزوجين Ce^{4+}/Ce^{3+} في 1M HCl مقدار 1.28 V أما معادلة نرنست فتكتب كالمتعاد مع استعمال الكيمون الصفيحي بدلاً من الكيمون المعياري. ويضم الجدول في الملحق بعضاً من الكيمونات الصفيحية.

اعتماد الكيمون على الـ pH: Dependence of Potential on pH

يستخدم الكثير من تفاعلات الأكسدة والإرجاع البروتونات وعالٍ كموادها بشدة بقيم الـ pH

تتضمن كثير من أنصاف تفاعلات الأكسدة – الإرجاع أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل. ويمكن تغيير كمونات أنصاف التفاعلات هذه بمجرد تغيير pH المحلول. لنعبر كمثال الزوجين: As (V) / As (III).



$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H_3AsO_3]}{[H_3AsO_4] [H^+]^2} \quad (23 - 10)$$

يمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة :

$$E = E^0 + 0.059 \log [H^+] - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H_3AsO_3]}{[H_3AsO_4]} \quad (24 - 10)$$

أو:

$$E = E^0 - 0.059 \text{ pH} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H_3AsO_3]}{[H_3AsO_4]} \quad (25 - 10)$$

يمكن اعتبار الـ pH 0.059 - E^0 مساوياً للكيمون الصفيحي E^0 الذي يمكن حسابه من pH المحلول $As(V) / As(III)$ سيؤكسد H_3AsO_4 في المحاليل الحمضية القوية، 2⁺ إلى 3⁺. أما في المحاليل للمعتلة فإن كيمون الزوجين $As(V) / As(III)$ ($E^0 = 0.146 \text{ V}$) أصغر من كيمون الزوجين 2⁺ / 3⁺، لذا يفضي التفاعل بالاتجاه العاكس، أي أن 3⁺ سيؤكسد H_3AsO_4 .

اعتماد الكيمون على الصفيحية: Dependence of Potential on Complexation

إذا شكل أيون في زوجي أكسدة – إرجاع معقدًا، فإن تركيزه الحر سينخفض، مما يؤدي إلى تغيير كيمون الزوجين. فمثلاً تساوي E^0 للزوجين Fe^{2+} / Fe^{3+} مقدار 0.771 V. أما في محلول HCl فيتعقد أيون Fe^{3+} مع أيون الكلور ليعطي

بفضل تعقيد إحدى الأيونات من تركيزها الفعال، الأمر الذي يغير الكيمون.

عنداً من الأنواع، مما يؤدي إلى إنقاص تركيز Fe^{3+} وبالتالي إلى إنقاص الكيمون. يساوي الكيمون الصفيحي في 1M HCl 0.70 V. وإذا فرضنا أن صيغة المعقد هي $FeCl_4^-$ عندئذٍ سيكون نصف التفاعل



ويفرض أن [HCl] ثابت لدى 1M، ينتج

* يمكن عزل H^+ الفراد في الحد للفراديتي على شكل $(1/H^+)^{1/2}$ - 0.0592 log. ويمكن وضع الحد للربع أما الحد للفراديتي للحصول على $0.059 \log [H^+]$.

في هذا تبسيط لتأثير الـ pH في هذه الحالة وذلك لأن H_3AsO_4 و H_3AsO_3 كلاهما حمض ضعيف وبالتالي يجب الأعمد بالحسيان تأثر تأثيرهما، أي قيمة K_a لكل منهما.

$$E = 0.70 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[FeCl_4]} \quad (27 - 10)$$

وهكذا نكون قد ثبتنا Fe^{2+} جفيلده ليصبح إرجاعه أكثر صعوبة ولذلك يتناقص كمون الإرجاع. أما إذا عقدنا Fe^{2+} فما نلاحظه عندئذٍ هو التأثير للمعكس.

10. 5 محودية كمونات الإلكترودات: Limitations of Electrode Potentials

تنبأ كمونات الإلكترودات (E^0 أو E) عما إذا كان تفاعل ما سيحدث، ولكنها لا تفصح بشيء عن سرعة التفاعل.

فإذا كان التفاعل عكساً فسوف يحدث بسرعة كافية للمعايرة. أما إذا كانت خطوة انتقال الإلكترون بطيئة، فقد يكون التفاعل بطيئاً إلى درجة لا يصل معها إلى التوازن إلا بعد مرور وقت طويل. ونقول إن مثل هذا التفاعل غير عكوس.

تتبا كمونات الإلكترودات بإمكانية حدوث التفاعل. ولكنها لا تفصح بأي شيء عن سرعة التفاعل أو حركته.

وبعض التفاعلات التي يكون فيها أحد أنصاف التفاعل غير عكوس تحدث بشكل سريع. فالعديد من تفاعلات أكسدة وإرجاع المركبات المحتوية على الأكسجين غير عكوسة ولكن يمكن تسريعها بإضافة كمية محسوسة من الحفاز المناسب. إن أكسدة الزرنيخ (III) بالسوروم (IV) بطيئة، ولكنها تحفز بإضافة كمية ضئيلة من رابع أو أكسيد الأوميموم OsO_4 . يمكن أن تستعمل هذه التفاعلات البطيئة كأساس لتحديد المقادير الأثر من المواد التي تحفز هذه التفاعلات. وسيتناقص ذلك في الفصل 18.

وهكذا، بينما تكون كمونات الإلكترودات مفيدة في استكشاف الكثير من التفاعلات فإنها لا تعطي أي تأكيد عن نجاح التفاعل. بل تقتصر جدواها على أنها تنبأ بأن تفاعلاً ما لن يحدث إذا كانت فروق الكمون غير كافية لذلك.

أسئلة

- 1 - ما هو العامل المؤكسد؟ والعامل المرجع؟
- 2 - ما هي معادلة نرنست؟
- 3 - ما هو الكمون للمعاري؟ والكمون الصفي؟
- 4 - ما هو دور الجسر للملي في الخلية الكهر كيميائية؟
- 5 - ما هو SHE و NHE؟
- 6 - يبلغ الكمون للمعاري لنصف التفاعل $M^{2+} + 2e^- = M^{4+}$ مقدار 0.98 V. فهل M^{2+} مرجع قوي أم ضعيف؟
- 7 - ما القيمة لدينا لفرق الكمون بين نصفي التفاعل اللازمة للحصول على نقطة نهاية حادة في معايرة تتضمن نصفي التفاعل؟
- 8 - لماذا لا يمكن استعمال كمونات الإلكترودات للمعايرة أو الصيفية دائماً لمعرفة أن معايرة معينة ممكنة أم لا؟

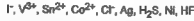
مماثل

قوى الأكسدة - الإرجاع

- 8 - رتب المواد التالية بحسب تناقص قوى أكسدتها:



10 - رتب المواد التالية بحسب تناقص قوى إرجاعها:



11 - أي من الأزواج التالية يتوقع له أن يعطي أكثر فقرة لدى نقطة النهاية في معادلة أحد مكونات الزوجين بالمكون

الآخر؟



الخلايا الغلفانية

12 - اكتب صيغ الخلايا الغلفانية المقابلة للتفاعلات التالية (بافتراض الواكيز تساوي 1 M):



13 - اكتب التفاعل المرافق لكل من الخلايا التالية:



حسابات الكمون

14 - ما هو كمون الألكتروليت (بالنسبة لـ NHE) في محلول من 0.50 M و KBrO₃ و Br₂ لدى pH = 2.5؟

15 - ما هو كمون الألكتروليت (بالنسبة لـ NHE) في المحلول المحضر بإضافة 60 mL من 6.0 M من KI إلى 10 mL من 0.10M

من H₂O₂ وموحي عند pH = 2.0؟

18 - يحتوي محلول من مزيج من P⁴⁺ و P³⁺ على 3.0 M من HCl ويعطي معقدات أيونات البلاتين الكالورية. (انظر

المسألة 18). فإذا كان تركيز P⁴⁺ في المحلول يساوي 0.015 M وتركيز P³⁺ يساوي 0.025 M، فما هو كمون نصف

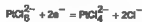
التفاعل؟

17 - مزج حجمين متساويين من 0.100 M من UO₂²⁺ و 0.100 M من V⁵⁺ مع H₂SO₄ تركيزه يساوي 0.10 M. ما هي

قيمة كمون الكتروليت مغموس في المحلول (بالنسبة لـ NHE) عند التوازن، افترض أن H₂SO₄ تام التأيّن؟

كمونات الخلية

18 - عيّن استناداً إلى كمونات أنصاف التفاعلات للعبارة، التفاعل الذي يحصل في الخلية للواقفة، ثم احسب كمونتها:



$$E^0 = 0.68 \text{ V}$$



$$E^0 = -0.255 \text{ V}$$

19 - احسب كمونات الخلايا التالية:



20 - عين، استناداً إلى الكمونات للعبارة، التفاعل بين أنصاف التفاعلات التالية واحسب الكمون المعياري للخلية المقابلة:



POTENTIOMETRY

القياسات الكيموية

أوردنا في الفصل 10 ذكر قياس كمون المحلول وقدمنا وصفاً للكثود الهالتيين الذي يتعين كمونه بنصف التفاعل المعني وما كان ذلك إلا حالة خاصة، فهناك العديد من الالكثودات التي تصلح لقياس كمونات المحلول. ونورد في هذا الفصل أنواع الالكثودات المختلفة التي يمكن استعمالها لقياس كمونات الالكثودات وكيف نقوم باختيار الأنسب منها لقياس عينة من مادة محللة. ونقدم وصفاً للأجهزة المستعملة في القياسات الكيموية مع مبادئها ودقتها. وهناك أيضاً وصف لالكثود الـ pH الزجاجي ذي الشان والمخالييل الملوية النظامية اللازمة لتدريجه. وكذلك هناك نقاش لمختلف أنواع الالكثودات الانتقائية - الأيون. أما استعمال الالكثودات في المعايرة الكيموية فيرد في الفصل الثاني عشر.

تقيس الكثودات القياسات الكيموية الفعالية وليس الكوايز، وهي ممة فريدة تنصف بها، وسوف نستعمل الفعاليات في هذا الفصل لدى وصف كمونات الالكثودات. إن فهم الفعالية والعوامل التي تؤثر فيها أمر مهم في القياسات

راجع الفعاليات في الفصل 4
ثمة من تفهم القياسات
الكيموية.

الكيموية المباشرة، كما في حالة قياس الـ pH أو قياسات الالكثودات الانتقائية الأيون. لذلك ينصح عرجامة المعلومات المتعلقة بالفعالية ومعاملات الفعالية في الفصل 4.

11 - 1 إلكثودات للنوع الأول: Electrodes of The First Kind

يتألف الكثود هذا النوع من معدن ملاصق لمحلول يحتوي على كاتيون للمعدن. ومن الأمثلة عليه الكثود من معدن الفضة مغموس في محلول من نوات الفضة.

ومهما يكن نوع الالكثود، يمكن بعد كتابة نصف تفاعله، حساب كمون الالكثود من معادلة نصف التفاعل التابعة له. يمكن تمثيل منظومة الالكثود بالصيغة M/M^{n+} يمثل الخط فيها السطح الفاصل بين المعدن والمحلول. فمن أجل الكثود الفضة:

$$Ag / Ag^+ \quad (1 - 11)$$

يكون نصف التفاعل



ويعطي كمون الالكثود بمعادلة نرنست:

$$E = E_{Ag^+, Ag}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{Ag^+} \quad (3 - 11)$$

حيث يمثل $E_{Ag^+, Ag}^0$ فعالية أيون الفضة (انظر الفصل 4). سوف نستعمل واحدة الفعالية الأكثر دقة في نقاشات هذا الفصل، إذ يؤدي استعمال الكوايز في الحسابات إلى كثير من الأخطاء في تفسير القياسات الكيموية المباشرة.

لإدري زيادة فعالية الكاثيون دائماً إلى زيادة كمون الألكتروليت (إذا كانت معادلة ونست بالشكل الصحيح)

والكمون المحسوب بالمعادلة 11 - 3 هو الكمون بالنسبة لالكتروليت المبروجين النظامي (NHE)، ويزداد هذا الكمون بازدياد Ag^+ (كما هي الحال مع أي الكتروليت يقيس كاثيوناً). أي أنه في يقيس كمون الخلية باستخدام NHE كالكتروليت ثان، يكون الكمون:

$$E_{NHE} = E_{مشرع} - E_{خلية} \quad \text{vs. NHE} \quad E_{مشرع} = E_{خلية} - E_{مقيس} \quad (4 - 11)$$

الالكتروليت المشرع هو الألكتروليت الذي يقيس العينة المجهولة.

حيث $E_{مشرع}$ هو كمون الألكتروليت المشرع (الألكتروليت الذي يستجيب لمحول الاختيار، محلول Ag^+ في هذه الحال). وعمّا أن E_{NHE} يساوي الصفر إذن:

$$E_{مشرع} = E_{خلية} \quad (5 - 11)$$

وهذا يوافق كتابة الخلية على الشكل:

$$E_{مشرع} | \text{محلول} | \text{مرجع} \quad (6 - 11)$$

ومنه:

$$E_{خلية} = E_{مشرع} - E_{مرجع} = E_{مشرع} - E_{مقيس} = E_{خلية} \quad (7 - 11)$$

حيث $E_{مرجع}$ هو كمون الألكتروليت المرجع، الذي يكون كمونه ثابتاً. لاحظ أن $E_{خلية}$ (أو $E_{مشرع}$) يمكن أن يكون موجباً أو سالباً، بحسب فعالية أيون الفضة أو بحسب الكمون النسبي للألكتروليتين. إن هذا يختلف الاصطلاح في الفصل

يطلق الألكتروليت المرجع دالة الخلية ولكنه لا يستجيب إلى تركيز المجهول المثل. ويكون عادة مفصلاً عن محلول الاختيار بحاجز هلامي.

10 بشأن الخلايا المغلقة، حيث تشكل الخلية دائماً لتعطي كموناً موجباً وتدل بالتالي على التفاعل التلقائي الذي يسير في الخلية. ففي القياسات الكمونية، نقيس بشكل أساسي الكمون لدى تيار يساوي الصفر كي لا تتسبب بإضطراب التوازن، وبالتالي التركيز النسبية للمواد المقاسة لدى سطح الألكتروليت المشرع - الذي يحقق الكمون (انظر قياس الكمون فيما بعد).

ونحن مهتمون بالكيفية التي يتغير بها كمون الألكتروليت الاختياري (الألكتروليت المشرع) بتغير تركيز المادة المحللة، بقياسه بالنسبة للألكتروليت مرجع ثابت. بعد ترتيب المعادلة 11 - 7 بحيث تعكس تغيرات $E_{خلية}$ التغيرات نفسها في $E_{مشرع}$ ، بما فيها الإشارة. وتناقش فيما يلي هذه النقطة بتزيد من التفصيل عندما نتحدث عن الخلايا وقياس كمونات الألكتروليتات.

لقد اعتبرت فعالية الفضة، مثلها مثل المواد النقية الأخرى، مساوية الواحد. وهكذا يمكن استخدام الألكتروليتات من هذا النوع لمراقبة فعالية أيونات المعادن في المحلول. وهناك بعض الكورودات مؤثرة من هذا النوع، لأن الكيم من المعادن

المواد النقية مثل Cu أو H_2O لا تظهر في معادلة ونست.

يتمثل إلى تشكيل طبقة من الأكسيد تغطي سطح المعدن مما يؤدي إلى تغير الكمون. ويمكن استخدام الكورود الرقيق لقياس فعالية أيونات الزئبق:



11 - 2 الكورودات النوع الثاني: Electrodes of the Second Kind

يمثل هذا النوع من الألكتروليتات بالصيغة العامة: $M | MX | X^{n-}$ ، حيث MX هو ملح قليل الذوبان. وكمثال عليه الكورود الفضة - كلور الفضة:

$$\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^- \quad (8 - 11)$$

وتبدل (8) على طور صلب و(9) على طور غازي، و(10) على طور سائل. أن نصف تفاعل هذا الالكترود هو:



ويعطى كمون الالكترود بالمعادلة:

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (10 - 11)$$

يمكن استعمال الالكترود لقياس فعالية أيون الكلور في المحلول. ويلاحظ أن الكمون يتناقص مع ازدياد فعالية الكلور. وهذا صحيح بالنسبة لأي الكترود يقيس فعالية الأيون، على العكس من الكترود الكاثيود. يطلّى سلك من الفضة براسب من كلور الفضة (مثلاً بالكسدة كهربائياً في محلول يحتوي على أيون الكلور، التفاعل العكسي للمعادلة 11

يؤدي ازدياد فعالية الأيون دائماً إلى انقاص كمون الالكترود.

9 - وفي الواقع، حالما يغمس سلك الفضة في محلول الكلور ترسب عليه طبقة رقيقة من كلور الفضة دون ضرورة للمعالجة المسبقة عادة.

يلاحظ أن هذا الالكترود يمكن أن يستعمل لمراقبة a_{Cl^-} أو a_{Ag^+} . وهو في الواقع لا يقيس ("يرى") سوى أيون الفضة، التي تتعین فعاليتها بقابلية ذوبان الملح القليل الإحلال. وبما أن $a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Ag}^+} = K_{\text{sp}}$ تعاد كتابة 11 - 10 بالشكل:

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Ag}^+}} \quad (11 - 11)$$

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log K_{\text{sp}} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} \quad (12 - 11)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع 11 - 3، يتبين لنا أن:

$$E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log K_{\text{sp}} \quad (13 - 11)$$

ومثل K_{sp} في الواقع ثابت جداء الذوبان الثرموديناميكي K_{sp}^0 (انظر الفصل 4)، إذا استعملت الفعاليات لتعيينه في هذه المعادلات. وكان يمكن الوصول إلى صيغة مختلفة للمعادلة 11 - 10 بتبديل $a_{\text{Cl}^-} / K_{\text{sp}} \rightarrow a_{\text{Ag}^+}$ في المعادلة 11 - 3 (انظر المثال 11 - 1) الآتي.

وفي محلول يحتوي على Ag^+ و Cl^- معاً (مثلاً في معايرة Cl^- بـ Ag^+)، ستكون تراكيز كل منهما لدى التوازن بحيث يمكن معه قياس كمون سلك الفضة المغموس في المحلول بواسطة أي من المعادلتين 11 - 3 أو 11 - 10. وهذا مشابه تماماً لما ورد في الفصل العاشر من أن كمون نصف التفاعل يجب أن يكون مساوياً، في التفاعل الكيميائي المتوازن، لكمون النصف الآخر، ونصف التفاعل في هذه الحالة هما للمادتان 11 - 2 و 11 - 9، وبطرح إحدهما من الأخرى نحصل على التفاعل الكيميائي الإجمالي:



لاحظ أن الأيونات Cl^- تعامّر بـ Ag^+ ، حيث يتناقص تركيز الأولى بينما يزداد تركيز الثانية ومن المعادلة 11 - 10، توقع زيادة الكمون مع تناقص Cl^- ، وبالمثل، توقع للمعادلة 11 - 12 الزيادة نفسها في الكمون بازدياد Ag^+ .

كذلك يمكن استعمال الكزود الفضة في مراقبة الأيونات الأخرى التي تشكل أملاحاً ضئيلة الإذابة مع الفضة، مثل Br^- و S^{2-} . وتكون E^0 في أي من هذه الحالات هي تلك التي توافق نصف التفاعل المعني $\text{AgX} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{X}^-$. ومن الإلكترودات الشائعة الاستعمال من هذا النوع، الكزود الكالوميل، $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) | \text{Cl}^-$ وسيقدم وصف مفصل له أثناء الحديث عن الإلكترودات المرجعية.

مثال (11 - 1): إذا علمت أن كمون الكزود الكالوميل المعياري يساوي 0.268 V وأن كمون الإلكترود $\text{Hg} / \text{Hg}_2^{2+}$ يساوي 0.789 V، فما هو K_{sp} للكالوميل (Hg_2Cl_2) .

الحل:

من أجل $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$ لدينا

$$E = 0.789 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}} \quad (1)$$

ومن أجل $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ لدينا

$$E = 0.268 - \frac{0.05916}{2} \log (a_{\text{Cl}^-})^2 \quad (2)$$

وعما أن $K_{\text{sp}} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2$

$$E = 0.268 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}} \quad (3)$$

$$E = 0.268 - \frac{0.05916}{2} \log K_{\text{sp}} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}} \quad (4)$$

وبتبع من (1) و (4) أن:

$$0.789 = 0.268 - \frac{0.05916}{2} \log K_{\text{sp}}$$

$$K_{\text{sp}} = 2.44 \times 10^{-18}$$

11. 3 الكزودات الأكسدة - الإرجاع: Redox Electrodes

في الكزودات الأكسدة - الإرجاع (أكساراج) يلامس معدن حامل عموماً يمتزج على الحالتين الذواتين، المؤكسدة والمختصة، نصف تفاعل الأكسدة - الإرجاع. وقد ورد ذكر لهذا النوع من الإلكترودات في الفصل العاشر. والمعدن الحامل المستعمل عادة هو البلاتين. ويعين كمون هذا الإلكترود نسبة أنواع الحالة المؤكسدة إلى المختصة لدى سطح المعدن الحامل:

$$\text{M}^{n+} + n\text{e}^- = \text{M}^{(n-)+} \quad (11 - 15)$$

$$E = E_{\text{M}^{n+}, \text{M}^{(n-)+}}^0 - \frac{2.303 \text{ RT}}{nF} \log \frac{a_{\text{M}^{(n-)+}}}{a_{\text{M}^{n+}}} \quad (11 - 16)$$

ر كمثال على ذلك يقيس النسبة $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

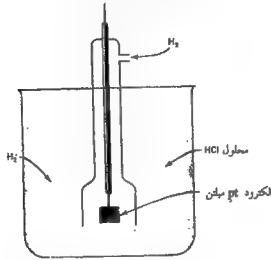


$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{2.303RT}{5F} \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot (a_{\text{H}^+})^8} \quad (18 - 11)$$

ويحافظ عادة على قيمة ثابتة لـ pH، لذلك تقاس النسبة $a_{\text{Mn}^{2+}} / a_{\text{MnO}_4^-}$ كما في معايرة الأكسدة - الإرجاع.



$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{(p_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \quad (20 - 11)$$



الشكل 11 - 1 الكروم الهيدروجين

يُبين الشكل 11 - 1 بنية الكروم الهيدروجين. ويجب وضع طبقة من أسود البلاتين على سطح الكروم البلاتين بالتحليل الكهربائي الذي يستعمل فيه الكروم كمهبط في غلّول من H_2PtCl_6 . ويوفر أسود البلاتين مساحة سطحية أكثر الساعاً لامتناع جزيئات الهيدروجين ويمنع أكسدةها. ولكن الكمية الزائدة من أسود البلاتين قد تسبب امتزاز

آثار من المواد الأخرى كالجزيئات العضوية أو H_2S مما يؤدي إلى سلوك عاطيء في القلات لتسعمل الضغط (داخل) بدلاً من القالات.

ويستعمل ضغط الغاز مقارباً بالجو، بدلاً عن القالات. فإذا ثبت ضغط الهيدروجين عند 1 جو، وبما أن E^0 للمعادلة 11 - 19 معرفة على أنها صفر، ينتج:

$$E = - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (21 - 11)$$

مثال (11 - 2): احسب pH غلّول، فيس كمونه في الدرجة 25°C معوية بواسطة الكروم هيدروجين تحت ضغط جوي يساوي 1.012 جو (مصصح من أجل ضغط بخار الماء في هذه الدرجة)، قبال $V = 0.324$ - (النسبة لـ NHE).

الحل:

من المعادلة 11 - 20 لدينا

$$\begin{aligned} -0.324 &= -0.05916 \log \frac{(1.012)^{1/2}}{a_{H^+}} \\ &= -0.05916 \log (1.012)^{1/2} - 0.05916 \text{ pH} \\ \text{pH} &= 5.48 \end{aligned}$$

وفي حين يعتبر الكزود المبيروجين بالغ الأهمية في بعض التطبيقات المحددة (مثلاً تعيين الكمونات المعيارية أو pH المحاليل الملونة المعيارية - انظر أدناه)، فإن استعماله محدود في القياسات الروتينية للـ pH. فهو أولاً صعب التحضير والاستعمال. كما يجب تعيين الضغط الجزئي لغاز المبيروجين في درجة حرارة التحربة. ولا يجوز أن يحتوي المحلول على عوامل مؤكسدة أو مرسنة أخرى لأنها تؤدي إلى تغير كمون الكزود.

11 - 4 خلايا بلا وصلة سائلة: Cells Without Liquid Junction

يلزم لقياسات الكمون إنشاء خلية تامة مؤلفة من نصفين كما مر ذكره في الفصل 10. ويتألف أحد النصفين عادة من علول الاختبار مع الكزود كمونه عند المادة المحللة المراد قياسها، ويسمى هذا الكزود الكزود للمشرع. أما النصف الآخر من الخلية فيمكن أن يكون أيها من أنصاف الخلايا ذات الكمون المستقل عن المادة المحللة، ويسمى هذا الكزود الكزود المرجع، ويكون كمونه ثابتاً، وبالتالي يعكس كمون الخلية المقيس كمون الكزود للمشرع بالنسبة للكزود المرجع. وبما أن هذا الأخير ثابت فإن أي تغير في كمون الكزود للمشرع سيقلبه تغير مساوي في كمون الخلية.

من الممكن إنشاء خلية دون استعمال جسر ملحي. ويستخدم ذلك عملياً لأن كمون الكزود المرجع يتأثر بمحلول الاختبار.

وهناك طريقتان أساسيتان لإنشاء الخلية، وذلك بحسر ملحي أو بدونه. وتدعى الخلية من النوع الثاني خلية بلا وصلة سائلة. وكمثال عليها الخلية التالية:



يمثل الخط القام الحد الفاصل بين الكزود والمحلل. والخلية من هذا النمط هي خلية غلفانية، وهي مكتوبة وفق التفاعل التلقائي حسب الاصطلاح (حالة E موجب - علماً بأنه يمكن عملياً قياس كمون خلية سالب إذا كان الكزود للمشرع أكثر سلبية، لم نعين هنا أي نصفي الخلية هو الكزود للمشرع). إن الكزود المبيروجين هو الأنود لأن كمونه هو الأكثر سلبية (انظر الفصل العاشر بشأن اصطلاح الكمون في الخلايا الغلفانية). يعطي كمون الكزود اليساري بالمعادلة 11 - 20 ويعطي كمون الكزود اليميني بالمعادلة 11 - 10، ويساوي كمون الخلية الفرق بين هذين الكمونين:

$$E_{\text{خلية}} = \left(E_{\text{AgCl, Ag}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \right) - \left(E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{(p_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \right) \quad (23 - 11)$$

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{AgCl, Ag}}^0 - E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}} \quad (24 - 11)$$

ويكون تفاعل الخلية (نصف التفاعل) يسار - (نصف التفاعل) يمين (لإعطاء E موجبة وتفاعل تلقائي)



وتغل المعادلة 11 - 23 أيضاً كمون الخلية إذا استعمل نصف الخلية اليميني كالكترود مشعر في القياس الكوموني لأيون الكلور وكان نصف الخلية اليساري الالكترود المرجع، (انظر المعادلتين 11 - 6 و 11 - 7). أي أن الكمون (وبالتالي كمون الالكترود المشعر) سيتناقص مع ازدياد أيون الكلور. وإذا كنا سنستعمل الكترود الهيدروجين كالكترود مشعر لقياس فعالية أيون الهيدروجين أو الـ pH، فعلينا أن نمكس بنية الخلية لتمثل القياس بالفعل، الخلية 11 - 22 والمعادلة 11 - 23، وسوف يزداد الكمون (وكذلك كمون الالكترود المشعر) بإزدياد الحموضة أو تناقص الـ pH (مرجع E - مشعر E = $E_{\text{ميداء}}$ ، المعادلة 11 - 7).

وتستعمل الخلايا بدون وصلة سائلة دائماً، من أجل معظم القياسات الدقيقة، وذلك لعدم وجود أي كمون مشكوك فيه بحاجة للتفسير. ومع ذلك هناك بعض الأمثلة عن خلايا بلا وصلة سائلة (تدعى أحياناً خلايا دون انتقال) يكون استعمالها مربكاً. لذلك فخلايا ذات الوصلة السائلة الأسهل ولكن الأقل دقة هي الأكثر استعمالاً.

11 - 5 الخلايا ذات الوصلة للسائلة: Cells with Liquid Junction

نسوق كمثال على هذا النوع الخلية التالية:



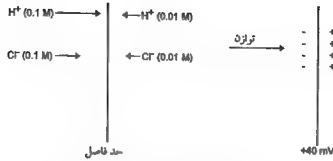
ويمثل الخط المضاعف الوصلة السائلة التي تصل بين السائلين المختلفين ويكون عادة عبارة عن جسر ملحي. والغاية من هذا الجسر منع امتزاج المحلولين. وبذلك يكون كمون أحد الالكترودين ثابتاً ومستقلاً عن بنية المحلول الاختياري، ومحدداً بالمحلول للمغموس فيه. والالكترود اليسار في الخلية 11 - 28 هو الكترود الكالوميل، الذي يستعمل عادة كالكترود مرجع (انظر أدناه). والخلية مشكلة بحيث يكون الكترود الهيدروجين هو الالكترود المشعر لقياس الـ pH.

يحد وجود الجسر الملحي من دقة القياسات الكومونية

إن سهولة الخلية من هذا النوع هي وجود الكمون العائد للاتصال السائل، وللمسمى كمون الاتصال السائل. ويعطى كمون الخلية السابقة بالمعادلة:

$$E = E_{\text{يسار}} - E_{\text{يمين}} = E_{\text{خلية}} \quad (29 - 11)$$

حيث $E_{\text{يسار}}$ هو كمون الاتصال السائل الذي قد يكون سالباً أو موجباً. وينشأ كمون الاتصال السائل من انتشار الأيونات غير المتساوي على كل من طرفي الحد الفاصل. ويؤدي الاختيار الدقيق للجسر الملحي (أو الالكترود المرجع المختار) على كهرليت مناسب إلى خفض كمون الاتصال السائل وإبقائه إلى حد ما ثابتاً بحيث تتم مراعاته في عملية المعايرة. ونباش فيما يلي أساس هذا الاختيار. ويتألف أحد الأشكال التقليدية للحد الفاصل من حاجز ذي مسامات دقيقة يفصل بين المحلولين المختلفين على جانبيه، ويمنع حدوث الامتزاج بشكل محسوس.



الشكل 11 - 2 شكل تخيلي لكون الاتصال السائل

إن أبسط أشكال الوصلة السائلة هو الذي يحصل بين محلولين يحتويان على الكهرليت نفسه بتركيزين مختلفين. وكمثال على ذلك $0.01 \text{ M HCl} \parallel 0.1 \text{ M HCl}$ ، الموضح في الشكل 11 - 2. ويهاجر كل من أيونات الكلور والهيدروجين عبر الحد الفاصل في كلا الاتجاهين، ولكن محصلة الهجرة ستكون من الطرف الأكثر تركيزاً إلى الطرف الأقل تركيزاً، وتتناسب القوة الدافعة لهذه الهجرة مع فرق التركيز وتهاجر أيونات الهيدروجين بسرعة أكبر بخمس مرات من أيونات الكلور. لذلك تنامي محصلة شحنة موجبة على الطرف الأيمن للحاجز عكسة محصلة شحنة سالبة على الطرف الأيسر، أي ينشأ انفصال للشحنة، مما يؤدي إلى نشوء كمون. وتسود حالة مستقرة بفعل الشحن الموجبة المتنامية التي تمنع مزيداً من هجرة أيونات الهيدروجين، ويحصل العكس لدى الشحن السالبة على الطرف اليساري. لذلك ينشأ بسرعة فرق كمون ثابت بين المحلولين.

تبلغ قيمة E لهذا الكمون $+40$ ميلي فولط وبالتالي: ميلي فولط $+40 = (E_{\text{يسار}} - E_{\text{يمين}}) = E_{\text{محلة}} - E_{\text{قيمة}}$ هذه كبيرة بسبب الحركية (Mobility) العالي لأيون الهيدروجين. ومع تناقص تركيز HCl على الطرف اليساري للحد الفاصل، يتناقص تنامي محصلة الشحنة ويتناقص بالتالي كمون الاتصال السائل ليصبح صفرًا لدى تساوي التركيز على جانبي الحد، حيث يتشتر عندئذ المقدار نفسه من HCl في الاتجاهين.

إن المثال الآخر على هذا النوع من الوصلة السائلة هو $0.1 \text{ M KCl} / 0.01 \text{ M KCl}$. وتشبه الحالة هنا تماماً الحالة السابقة، فيما عدا أن أيوني K^+ و Cl^- يهاجران بسرعة متساوية تقريباً، إذ تزيد سرعة أيون الكلور بمقدار 4% فقط عن سرعة K^+ . وهكذا تسود محصلة شحنة سالبة على الطرف الأيمن للحد الفاصل، ولكنها صغيرة نسبياً وبالتالي فإن E ستكون سالبة وتساوي -9.0 mV .

إن الهجرة المتساوية تقريباً لأيونات البوتاسيوم والكلور تفسح المجال أمام إنقاص كمون الاتصال السائل، لأنه إذا كان أحد الكهرليتات على طرف الحد الفاصل ذا تركيز أعلى منه على الطرف الآخر، فسوف تكون محصلة تدفق أيونات هذا الكهرليت أكبر منها للكهرليت الأكثر تركيزاً، وسوف يتحدد كمون الاتصال السائل إلى حد بعيد بهجرة هذا الكهرليت الأكثر تركيزاً. وهكذا فإن قيمة E للحد الفاصل في $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 \parallel 3.5 \text{ M KCl}$ لا تزيد عن -4 mV ، بالرغم من أن أيونات الهيدروجين تنتشر بسرعة أكبر كثيراً من سرعة الكبريتات.

ويضم الجدول 11 - 1 أمثلة أخرى عن كمونات الاتصال السائل. (الإشارات هي للوصلات اللينة، وهي الإشارات التي يعطيها القياس الكهروني إذا استعمل المحلول الواقع إلى اليسار من الجسر الملحي وكان الذي على اليمين هو محلول الاختبار. وإذا عكسنا ترتيب المحلولين على جانبي الحد الفاصل فسوف تنعكس إشارة كمون الاتصال).

الجدول 11 - 1 كمونات الاتصال السائل في الدرجة 25° مئوية

الحد الفاصل	E_j, mV
0.1 M KCl 0.1 M NaCl	+8.4
3.5 M KCl 0.1 M NaCl	+0.2
3.5 M KCl 1 M NaCl	+1.9
0.01 M KCl 0.01 M HCl	-26
0.1 M KCl 0.1 M HCl	-27
3.5 M KCl 0.1 M HCl	+3.1
0.1 M KCl 0.1 M NaOH	+18.9
3.5 M KCl 0.1 M NaOH	+2.1
3.5 M KCl 1 M NaOH	+10.5

ويبدو أن بالإمكان جعل كمون الاتصال أصغر بـ بالاحتفاظ بتركيز عالٍ من الملح على أحد جانبي الحد الفاصل، على أن يكون لأيوناته الحركية نفسه تقريباً، مثل KCl، وفي الحالة المثالية يجب أن يكون لمثل هذا الملح التركيز العالي نفسه على كلا جانبي الحد الفاصل. ولكن ذلك ليس ممكناً بالنسبة لجانب المحلول الاختباري من الجسر. وعلى أية حال يمكن في نصف الخلية الأخرى، الذي يشكل فيه الطرف الآخر للجسر الملحي حد اتصال، جعل المحلول فيه غنياً بـ KCl لتعويض كمون ذلك الاتصال. وكما يتبين سابقاً، فإن نصف الخلية هذا المتصل عبر الجسر الملحي بغية تشكيل خلية كاملة هو اللكزود المرجع. انظر التقاطع التالي بشأن الكزود الكالوميل المشيع.

ومع ازدياد تركيز الكهرليت (المختلف) على الجانب الآخر للحد الفاصل (في محلول الاختبار)، أو باستعمال أيونات مختلفة، يزداد كمون الاتصال السائل. ولا يعتبر كمون الاتصال السائل مهماً إلا فيما ندر من الحالات. وهو ذو قيمة أصغر في الأملاح المختلفة منه في الحموض والأكاسيد القوية. ويعود هذا الاختلاف إلى الحركية العالي لأيوني الهيدروجين والهيدروكسيل. لذلك فإن كمون الاتصال السائل يتغير مع pH المحلول، وهي حقيقة ينبغي أن لا تنسى في القياسات

الكيمونية لـ pH. ويستخدم عادة جسر من ملح كلور البوتاسيوم قريب من الإشباع أو مشيع، باستثناء الحالات التي يمكن فيها لأيوناته أن تتدخل في التعيين، فيستخدم عندئذ كبدل، أي من كلور الأمونيوم أو نترات البوتاسيوم.

تحدد كمونات الاتصال السائل
بشدة على قيم الـ pH بسبب
الحركة العالي لأيونات البروتون
والهيدروكسيل

ويتألف جسر ملحي شائع الاستعمال من 3 % من الغراء في محلول كلور البوتاسيوم المشيع، ويحضر بإضافة 100 مل من الماء البارد إلى 3 غراماً من الغراء الجبسي، ويسخن المزيج على حمام مائي ويغض حتى الحصول على محلول متجانس. يضاف عندئذ مقدار 25 غراماً من KCl ويحرك المحلول حتى تمام ذوبان الملح. ولا يلبث المحلول أن "تجلط" بالترديد. وهناك العديد من أنواع الوصلات أو الجسور للملحية الأخرى. مثلاً وصلة من زجاج مصفر أو قليل من الأمينات المتصم بالزجاج أو سدادات من الزجاج أو الفخار المسامي أو وصلات من الأنابيب الشعرية ويحتوي عندئذ محلول اللكزود المرجع على KCl المشيع الذي يتسرب ببطء خلال الجسر لتحقيق اتصال سائل مع محلول الاختبار.

11. 6 الكترودات المرجعية: الكترود الكالوميل المشبع

Reference Electrodes: The Saturated Calomel Electrode

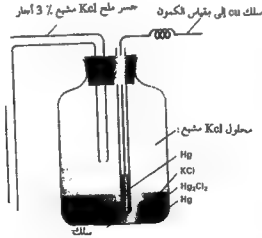
من لزوميات الكترود المرجع أن يكون كمونه ثابتاً ومستقراً، ولا يتأثر بمرور كمية ضئيلة من التيار ضرورية لإجراء القياس الكهروني (بشكل مثالي يكون التيار أثناء القياس معدوماً). ولكن عملياً لا بد من إمرار قدر ضئيل من التيار - انظر أدناه). ويملك الكترودات النوع الثاني هذه الخصائص المطلوبة.

ويعد الكترود الكالوميل المشبع (SCE) مثلاً شائعاً على الكترود المرجع. ويشير حد "الإشباع" إلى تركيز كلور البوتاسيوم، ويساوي كمون هذا الكترود في الدرجة 25° مئوية مقدار 0.242 V بالنسبة لـ NHE.

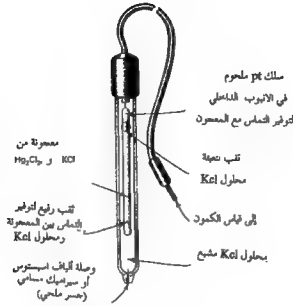
ويحضر SCE بسهولة ويبين الشكل 11 - 3 بنيتة المفصلة. إذ يمزج مقدار ضئيل من الزئبق مع Hg_2Cl_2 الصلب (الكالوميل)، مع KCl الصلب وما يكفي من محلول KCl المشبع لتبليط الزئبق. يصب المزيج الناتج في الوعاء المحتوي على ما يكفي من الزئبق لتغطية سلك من البلاتين لتأمين الاتصال الكهربائي ثم يضاف مزيد من KCl الصلب ويبدأ الإناء بمحلول KCl المشبع. يحق الجسر الملحي الاتصال مع محلول الاختبار، ويوصل سلك الكالوميل البلاتيني إلى أحد مآخذي جهاز القياس. ويشترط في الجسر الملحي أن يحتوي على الملح ذاته المستعمل في الكترود المرجع لمنع التلوث بالأملاح الغريبة. وهذا يعني أنه ينبغي استعمال جسر ملحي من KCl مع SCE. وإذا كان من الضروري استعمال جسر ملحي مختلف، عندئذٍ ينبغي لمنع تلوث محلول الاختبار غمس إحدى نهايتي الجسر الملحي الثاني في كأس يحتوي على محلول مشبع من KCl، وبغض الكالوميل المرجع في هذا المحلول لتحقيق التماس الكهربائي. ولهذا

الترتيب سبب واضحة هي إدخال كمون اتصال سائل ثان. ولكن تكون قيمة E الثانية ثابتة، ولن يكون لها أي تأثير إذا قمنا بتغيير الكالوميل المشبع. وفي الواقع، تحتوي بعض الكالوميلات المرجعية التجارية على وصلات مضاعفة لمنع دخول أيونات البوتاسيوم أو الكلور إلى محلول الاختبار لمنع تداخلها في القياسين.

يكون الكالوميل المرجع عادة الكترود من النوع الثاني وأكثرها شيوعاً الكترود (الكالوميل) Hg/Hg_2Cl_2 و $Ag/AgCl$.



الشكل 11 - 3 الكترود كالوميل مشبع من نوع القارورة



الشكل 11 - 4 الكروود كاثوديل مشبع تجاري

يظهر الشكل 11 - 4 الكروود SCE تجارياً من النمط السابر Probe-type. وهو يحتوي على ليف مسامي أو منفذ يعمل كجسر ملحي في ذؤابة الالكروود يسمح بتسرب بطيء لمحلول كلور البوتاسيوم المشبع، ويضم غزن زئبق صغيراً مما يجعل التيار الذي يمرره دون أن يتأثر كموته أكثر محدودة (كما سيوضح ذلك فيما بعد، إذ لا يسحب سوى تيار ضئيل خلال قياسات الكمون). كذلك فإن لجسر الليف الملحي مقاومة عالية (حوالي 2500 أوم) بالمقارنة مع جسر الفراء الملحي. ويؤدي هذا إلى الحد من حساسية القياسات التي تجرى بواسطة مقياس الكمون، الذي توخذه فيه القراءات والتيار أقرب ما يكون إلى الصفر، أما مع زيادة المقاومة الخارجية فسينشأ انحراف للتيار عن الصفر الأمر الذي يؤدي إلى مزيد من الخطأ في قراءة الكمون. ولا يشكل هذا مشكلة كبيرة في كثير من قياسات الكمون (في المعايير مثلاً) ولكن يبقى من الأفضل استعمال الكروود منخفض المقاومة. إن الكروود SCE الليفي ملائم تماماً للاستعمال مع مقياس الـ pH، بالرغم من أنه مصمم لإجراء القياسات بالكروودات عالية المقاومة.

مثال (11 - 3): احسب كمون خلية مؤلفة من الكروود فضة مغموس في محلول من نوات الفضة ذي فعالية $a_{Ag^+} = 0.0100M$ والكروود مرجع SCE.

الحل:

بإهمال كمون الاتصال السائل،

$$E_{\text{مرجع}} = E_{\text{مخبر}} = E_{\text{خلية}}$$

$$E_{\text{خلية}} = \left(E_{Ag^+, Ag}^0 - 0.0592 \log \frac{1}{a_{Ag^+}} \right) - E_{SCE}$$

$$= 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{0.0100} - 0.242$$

$$= 0.439 \text{ V}$$

مثال (11 - 4): قيس كمون غلية باستعمال الكترود SCE فيبلغ 0.774 V . (الالكترود المشع هو نصف الخلية الأكثر سلبية). ماذا ستصبح قيمة كمون الخلية مع الكترود مرجع من فضة/كلور فضة (1 M KCl) ($E = 0.228 \text{ V}$) أو مع NHE؟

الحل:

إن كمون الكترود الفضة/كلور الفضة أكثر سلبية من الكترود SCE بمقدار $0.228 - 0.242 = 0.014 \text{ V}$ ، لذلك، لدى استعمال هذا الالكترود، يكون كمون الخلية أقل سلبية بهذا المقدار:

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{SCE}} + 0.014$$

$$= -0.774 + 0.014 = -0.760 \text{ V}$$

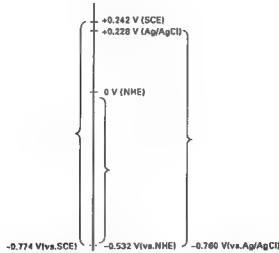
وبالمثل، فإن كمون الخلية، باستعمال NHE، أقل سلبية بمقدار 0.242 :

$$E_{\text{NHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.242$$

$$= -0.774 + 0.242 = -0.532 \text{ V}$$

كل كمونات الالكترودات المرجعية نسبية. ويعتمد كمون الخلية للقياس على الالكترود المستعمل.

يمكن تمثيل الكمونات المنسوبة إلى الكترودات مرجعية مختلفة ترسيماً على سلم توضع عليه كمونات الالكترودات المختلفة. ويوضح الشكل 11 - 5 ذلك من أجل المثال السابق.



الشكل 11 - 5 تمثيل ترسمي لكمون الالكترود بالنسبة لالكترودات مرجعية مختلفة

11 - 7 قياس الكُمون: Measurement of Potential

قياس الكُمون ومقياس الـ pH: The Potentiometer and pH Meter

هناك نوعان من الأجهزة المستخدمة بشكل شائع لقياسات الكُمون. أولاً مقياس الكُمون (البوتانسيوم) والثاني الـ pH (مقياس فولت). وتضمن قياسات الـ pH باستخدام الألكترود الزجاجي (أو غره) قياس الكُمون (انظر أدناه). يمكن استعمال مقياس الكُمون لقياس الدارات ذات المقاومة المنخفضة. أما مقياس الـ pH فهو جهاز (Device) لقياس فرق الكُمون مصمم للاستعمال في الدارات العالية للمقاومة. كذلك يمكن استعمال المقاييس الكهربائية (Electrometers) في هذا النوع من الدارات.

يعمل مقياس الكُمون بوصل منبع كُمون معلوم إلى الخلية المطلوب قياس كُمونها، يوضع مقياس غلفاتو حساس بينهما، ثم يغير كُمون للنبع حتى يصبح مساوياً كُمون الخلية. ويحدث هذا عندما يتوقف مرور التيار عبر الغلفاتو. وبكلمات أخرى تقوم بمعاكسة كُمون مقابل كُمون آخر حتى يتساوى. ويتم هذا بواسطة سلك انزلاقي يقوم بتغيير مقدار كُمون للنبع المعلوم المطبق على الخلية. يمين عندئذ الكُمون المجهول بالاستعانة بكُمون للنبع المعلوم.

إن حساسية مقياس الكُمون محكومة بحساسية مقياس الغلفاتو ومقاومة الخلية. وتقيس مقاييس الكُمون التجارية بحساسية تصل إلى ± 0.1 أو ± 0.01 mV، مما يلائم جميع الأهداف التحليلية، وهذه الحساسية كافية مع أغلب الألكترودات SCE الليلية المرجعية، والحساسية اللازمة في المعايرات الكُمونية هي أدنى منها في القياسات الكُمونية المباشرة.

أما مقياس الـ pH فهو مقياس فولت يحول الكُمون المجهول إلى تيار بضخم ويسجل. وهو ليس عادة من النوع الصفري كما في حالة مقياس الكُمون. وهو يسحب تياراً أقل مما يسحبه مقياس الكُمون، إذ ينبغي سحب تيار محسوس في هذا الأخير من أجل تعيين نقطة الصفر. (بمسب حساسية الغلفاتو). وسيؤدي هذا إلى الإخلال في التوازن الكيميائي لدى سطح الألكترود. ومع ذلك فإذا كانت منظومة الأكسدة - الإرجاع عكوسة، فإنها ستعيد تحقيق التوازن بسرعة ليتم الحصول على قراءة توازن مستقرة بسهولة ويسر. أما إذا كانت المنظومة "متعثرة" (غير عكوسة). وبطبيعة الوصول إلى التوازن أو أن مقاومتها عالية، فينبغي عندئذ استعمال مقياس pH أو مقياس كهربائي في قياس الكُمون وهذه

يسحب مقياس الـ pH أو الألكترود مقداراً جديلاً من التيار، وهو أفضل مما يلائم الضغوطات هو المعكوسة البطيئة العودة إلى التوازن. كما أنها ضرورية مع الألكترودات العالية المقاومة مثل الكورود الـ pH الزجاجي أو الألكترودات الانتقائية الأيون.

أجهزة ذات "ممانعة عالية الدخل" high - input impedance (الممانعة في دارة AC تضارع للمقاومة في دارة DC. وتحول هذه التجهيزات الإشارة إلى إشارة AC للتضخيم). ونظراً لمقاومتها العالية الدخل، فلا تسحب سوى تيار ضئيل جداً، 10^{-13} إلى 10^{-15} أمبير، لذلك لا يعاني التوازن الكيميائي من إخلال يذكر. ويجب استعمال دارات الممانعة العالية الدخل مع الألكترودات العالية المقاومة (مثلاً بضعة ميغا أوم $10^6 \Omega$) لأنه لا يمكن سحب تيار ملائم من خلالها بواسطة مقياس الكُمون لتعيين نقطة الصفر، وكذلك لأن التيار المسحوب ينبغي أن يكون صغيراً جداً ليكون هبوط الكُمون عبر الخلية IR أو التيار x مقاومة الخلية ضئيلاً بما يكفي لئلا يتسبب ارتكاب أي خطأ في القياس. ومقاومة الخلية عالية لأنها تتضمن الكورود الزجاجي.

تتوفر مقاييس الـ pH ذات التدرج القابل للتوسع، والتي بإمكانها قياس الكُمون إلى بضعة أجزاء عشيرة من الميلي فولت، بحساسية أكبر بعشر مرات من مقاييس الـ pH التقليدية. وهي مناسبة تماماً للقياسات الكُمونية المباشرة باستعمال الألكترودات الانتقائية الأيون.

عملية قياسات الكمون: The Cell for Potential Measurements

تُشكل في القياسات الكمونية خلية من النوع المبين في الشكل 11 - 6 وينبغي، من أجل القياسات الكمونية التي يجري فيها تعيين فعالية إحدى الأيونات بالاعتماد على كمون الالكترود المشع، معرفة كمون الالكترود المرجع أو تعيينه. ويعطى كمون الخلية هذه بالمعادلة 11 - 7، وإذا استعمل جسر ملحي فيجب عدم إغفال كمون الاتصال. عندئذ:

$$E_{\text{خلية}} = (E_{\text{مرجع}} - E_{\text{مشع}}) + E_j \quad (11 - 30)$$

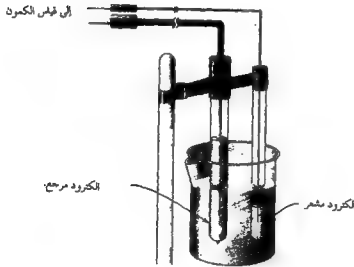
ويمكن دمج E_j مع الثوابت الأخرى في هذه المعادلة للوصول إلى ثابت واحد. بفرض أن كمون الاتصال للمسائل لا يختلف كثيراً من محلول لآخر. ونحن مضطرون للقبول بهذا الفرض، لأن E_j غير قابل للتعيين في معظم الحالات. وتدمج $E_{\text{مرجع}}$ و $E_{\text{مشع}}$ سوياً في ثابت واحد هو k :

$$k = E_{\text{مرجع}}^0 - E_{\text{مشع}} + E_j \quad (11 - 31)$$

عندئذ يكون

$$E_{\text{خلية}} = K - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{\text{الرجام}^{\#}}{\text{أكسدة}^{\#}} \quad (11 - 32)$$

يتعين الثابت K من قياس كمون محلول معياري معلوم الفعاليات



الشكل 11 - 6 خلية قياس الكمون

11 - 8 تعيين التراكيب من قياسات الكمون:

Determination of Concentrations from Potential Measurements

تعنى عادة بتعيين تركيز مادة الاختبار أكثر من تعيين فعاليتها. وعادة لا تكون معاملات الفعالية متوافرة، وليس من الملائم عادة حساب فعاليات الخاليل التي تستخدم لتصوير الالكترود.

وإذا تمت المحافظة على قوة التآين ثابتة لجميع المحاليل لدى القيمة نفسها، فإن معامل فعالية مادة الاعتبار يبقى ثابتاً من أجل جميع الراكيز. يمكننا عندئذ كتابة الحد اللوغاريتمي في معادلة نرنست بالشكل:

$$\frac{2.303 RT}{nF} \log \phi C_1 = \frac{2.303 RT}{nF} \log \phi + \frac{2.303 RT}{nF} \log C_1 \quad (33 - 11)$$

إذا أثبتت قوة التآين ثابتة، ليست معاملات الفعالية ولكن إدخالها في k ، وبالتالي أمكن تعيين الراكيز من كمونات الخلية المقاسة.

وفي هذه الشروط يكون الحد الأول في الطرف اليميني من المعادلة السابقة ثابتاً ويمكن إدخاله في k ، وهكذا، لدى قوة تآين ثابتة، يكون

$$E_{\text{خلية}} = k - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{C_{\text{إرجاع}}}{C_{\text{أكسدة}}} \quad (34 - 11)$$

بكمالات أخرى تخضع كمون الأكزود إلى تغير مقدره $2.303 RT/nF$ فولت من أجل كل تغير قدره 10 أضعاف في تركيز الشكل للأكسدة أو المرجع.

ومن الأفضل تعيين منحني تيمر الكمون بدلالة لـغ التركيز، وسيكون لهذا المستقيم ميل يساوي $2.303 RT/nF$. وبهذه الطريقة سيؤكد بالحسبان، في منحني تيمر، أي انحراف عن هذه الاستجابة النظرية. وبما أن قوة تآين المحلول المجهول غير معلومة عادة، لذلك يضرب تركيز عال من كهروليت إلى كل من المحلول المعياري ومحلول العينات للحفاظ على قوة التآين ذاتها. ويجب أن تتضمن المحاليل المعيارية أية مواد موجودة في محلول العينة، كالمزائل للقدرة مثلاً، التي يمكن أن تغير فعالية للمادة المجهولة.

11 - 9 كمون الاتصال للسائل المتبقي: The Residual Liquid - Junction Potential

لقد فرضنا في المادتين 11 - 34 و 11 - 32 أن k هي ذاتها في قياسات كل من المحاليل المعيارية والعينات. ولكن هذا لا يتحقق إلا إذا كان كمون الاتصال السائل لدى الأكزود المرجع هو ذاته في كلا المحلولين. ولكن بما أن محلول الاعتبار عادة بنية مختلفة عن المحلول المعياري، لذلك سيتغير مقدار كمون الاتصال السائل من محلول لآخر. ويدهى

إذا كان كمون الاتصال السائل لكل من محلولي المصير والاعتبار مصاليون فلن ينتج خطأ (القياسي $E_j = 0$). والمهدف جعل القياسي E_j أصغر ما يمكن.

الفرق بين كموني الاتصال السائلين: كمون الاتصال السائل المتبقي، ويبقى مجهولاً. ويمكن إبقاء هذا الفرق أصغرياً، بالمحافظة على pH كل من محلول الاعتبار والمحلول المعياري أقرب ما يمكن بعضهم إلى بعض، وكذلك يجعل قوة التآين لكل منهما متقاربان قدر المستطاع وللشرط الأول أهمية خاصة.

11 - 10 صحة القياسات للكمونية للمباشرة:

Accuracy of Direct Potentiometric Measurements

لأخذ فكرة عن الصحة المطلوبة في القياسات الكمونية نحسب الخطأ المرتكب الناجم عن خطأ في القراءة قدره 1 mV في الدرجة 25° مئوية. فمن أجل الكزود يستجيب لأيون احادي التكافؤ كالفضة،

$$E_{\text{خلية}} = k - 0.05915 \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} \quad (35 - 11)$$

$$a_{Ag^+} = m_{HCl} \log \frac{E_{\text{بطيئة}} - k}{0.05915} \quad (36 - 11)$$

ويؤدي خطأ قدره 1 mV إلى خطأ في a_{Ag^+} قدره 4% \pm . وهذا مقلل معتبر في القياسات الكيموية المباشرة. وستتبع الخطأ نفسه في التفاعلية لجميع فعاليات أيون الفضة مع خطأ قدره 1 mV في القياس. ويتضاعف الخطأ مع تضاعف n إلى القيمة 2. لذلك فإن خطأ قدره 1 mV في الكروود نحاس/نحاس (II) سيؤدي إلى خطأ قدره 8% في فعالية النحاس (II). لذلك يمكن القول إن لكمون الاتصال السائل المتبقي تأثيراً ذا شأن على الصحة.

تحدد صحة القياسات الكيموية ودقتها precision أيضاً بسعة إيزان poisoning capacity زوجي الأكسار/راجع المقيسين. ويمثل هذه سعة الوقاية في قياسات الـ pH. فإذا كان المحلول شديد التمديد كان اثرانه ضعيفاً وكانت قراءات الكيمون بطيئة. إذ يحتاج المحلول حول الالكزود، بسبب تدني تركيزه الأيوني، إلى وقت أطول لإعادة ترتيب أيوناته وبلوغ الحالة المستقرة، بعدما يحتل التوازن أثناء عملية القياس. ولهذا السبب يفضل استعمال مقياس الـ pH أو الالكزودمتر الذي يسحب تياراً ضعيفاً في القياسات الكيموية.

وللمساعدة في تصحيح هذا الخلل والحفاظ على قوة تأين ثابتة، تضاف كمية زائدة من ملح حامل (لوقاية قوة

يساعد تحريك المحلول إذا كان
مستنداً أو صعب الاتزان في
الوقت إلى القول.

الشائن). كما يساعد التحريك في تسريع الوصول إلى التوازن. يمكن، في المحاليل الشديدة التمديد، أن تتحكم تفصلات الالكزودات الأخرى في كيمون الالكزود.

ففي محلول الفضة الممدد، مثلاً، تكون قيمة $\log (1/a_{Ag^+})$ شديدة السلبية ويصبح كيمون الالكزود شديد الإرجاع. ففي هذه الشروط يمكن أن يرجع أي عامل مؤكسد في المحلول (كالأكسجين مثلاً) لدى سطح الالكزود، مودياً إلى لشوء زوجي أكسدة / إرجاع آخر (O_2/HO_2^-)، ويكون الكيمون عندئذ "كيميائياً غلطاً".

إن الحد الأدنى للواكيز التي يمكن قياسها بدرجة من الثقة يساوي عادة 10^{-6} إلى 10^{-8} مول-1، وينصح بتعيين المجال الفعلي تقريباً. ومع ازدياد تمديد المحلول يزداد الزمن اللازم لتحقيق قراءة الكيمون التوازني بسبب التباطؤ. ويستثنى من ذلك حالات قياس الـ pH التي يكون تركيز أيون الهيدروجين حسب الاتزان، إما بواسطة علول موقتي أو بزيادة من الحمض أو الأسس. يبلغ تركيز أيون الهيدروجين عند pH مقادير 10^{-10} ويمكن قياسه بالكزود pH زجاجي (انظر 11 - 11) أما المحلول المعتدل غير اللوني فيكون سيء الاتزان وتكون قراءات الـ pH فيه بطيئة.

11 - 11 الكزود الـ pH الزجاجي: The Glass pH Electrode

المبدأ: Principle

بالرغم من وجود أنواع أخرى من الالكزودات أكثر تقليدية وأحياناً أكثر صحة لقياس الـ pH، فإن الالكزود الزجاجي أكثرها ملائمة ويستخدم بشكل معمّم عالمياً لقياس الـ pH. فكيمونه لا يتأثر بوجود العوامل المؤكسدة أو المرجعة كما أنه يصلح للاستعمال في مجال pH واسع. وهو الكزود سريع الاستجابة ويعمل بشكل حسن في المنظومات الجوية. ومن النادر أن يتمتع الكزود آخر بكل هذه الموصفات.

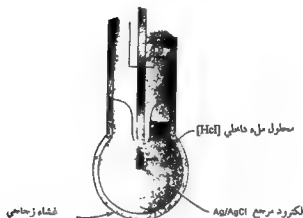
ويبين الشكل 11 - 7 بنية الكزود pH زجاجي نموذجي. ولا يحتاج لإجراء التيسار سوى إلى غمر حبابة الالكزود الزجاجية. ويتضمن الالكزود في داخله الكزوداً مرجحاً وكهرلياً، ($Ag|AgCl|Cl^-$)، لتحقيق التماس مع الغشاء الزجاجي، أما كمنونه فهو بالضرورة ثابت ويحدد بتركيز HCl . وهكذا يمكن تمثيل الخلية الكاملة بالصيغة:

الكزود مرجح (داخلي) | H^+ (داخلي) | غشاء زجاجي | H^+ (مجهول) | الكزود مرجح (خارجي)
ويغل الخط المزفوج الجسر الملحي للالكزود المرجح. ويوصل الالكزود الزجاجي إلى مأخذ الالكزود المشعر في مقياس الـ pH، بينما يوصل الالكزود المرجح الخارجي (مثلاً SCE) إلى مأخذ للمرجح.
يعطى كمنون الغشاء الزجاجي بالعلاقة:

$$E = \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_{H^+} داخلي}{a_{H^+} مجهول} - ثابت = E_{زجاج} \quad (37 - 11)$$

ويعطى كمنون الخلية بالعلاقة:

$$E = k + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{H^+} مجهول \quad (38 - 11)$$



الشكل 11 - 7 الكزود pH زجاجي

حيث k ثابت يتضمن كمنوني الالكزودين المرجحين، وكمنون الاتصال السائل، وكمنوناً على الغشاء الزجاجي عاكساً لـ H^+ (الداخلي) وحذاً يعرف "بكمون عدم التناظر" asymmetry potential.

وكمنون عدم التناظر هو كمنون صغير عبر الغشاء، وهو مرجح حتى عندما يكون المحلولان على كلا جانبي الغشاء متماثلين. ويرتبط بعوامل مثل عدم تماثل بنية الغشاء، والإجهاد ضمن الغشاء وخضوع السطح الخارجي للتأثيرات

الكيميائية والميكانيكية، ودرجة حطمة الغشاء. وهو يتغير ببطء مع الزمن خصوصاً إذا ترك الغشاء يجف، وهو غير معروف. لهذا السبب ينبغي تدريج الكزود الـ pH الزجاجي بمياً. يتغير كمنون عدم التناظر من الكزود لآخر بسبب اختلاف بنية الغشاء.

يجب تدريج الكزود الـ pH
الزجاجي باستخدام محاليل مولية
معيارية (النظر 11 - 72)

وبما أن $pH = -\log a_{H^+}$ فإن للمعادلة 11 - 38 تصبح :

$$E_{\text{محلول}} = k - \frac{2.303 RT}{F} pH \quad (39 - 11)$$

أو

$$pH_{\text{محلول}} = \frac{k - E_{\text{محلول}}}{\frac{2.303 RT}{F}} \quad (40 - 11)$$

يتضح أن الكروود الزجاج سيدي استجابة قدرها $2.303 RT/F$ من أجل كل تغير في الـ pH قدره 1 (تغير قدره عشرة أمثال في الـ a_{H^+}). أما k فينبغي تعيينه بالتصوير بمحلول موقي معياري (انظر أدناه) معلوم الـ pH :

$$k = E_{\text{معياري}} + \frac{2.303 RT}{F} pH \quad (41 - 11)$$

و بتصريض للمعادلة 11 - 41 في المعادلة 11 - 39 نحصل على:

$$E_{\text{محلول}} - E_{\text{معياري}} = \frac{2.303 RT}{F} (pH_{\text{محلول}} - pH_{\text{معياري}}) \quad (42 - 11)$$

وبما أن التحين يتضمن قياسات باستخدام الكروود غشاء عالي المقاومة (1 إلى 100

لا نلجأ عادة إلى هذا الحساب في قياسات الـ pH . بل نقوم بتصوير معلوم الكميون في مقياس الـ pH بواسطة الـ pH . انظر الفقرة 11-14 والشكل 11-10.

GM) فمن الأهمية بمكان جعل الإنخفاض IR أصغرياً باستخدام مقياس pH من النوع الذي يحسب تياراً ضئيلاً (انظر سابقاً قياسات الكميون).

مثال (11 - 8): يدرج زوجا الكروودات زجاجي و SCE في الدرجة $25^\circ C$ محلول موقي ذي $pH = 4.01$ ويكون الكميون للمقيس $0.814 V$. ماذا ستكون قيمة الكميون في محلول من حمض الهل تركيزه $1.00 \times 10^{-3} M$. يفرض أن $a_{H^+} = [H^+]$.

الحل:

من المثال 11 - 6 في الفصل السادس يساوي pH محلول حمض الهل المعطى 3.88:

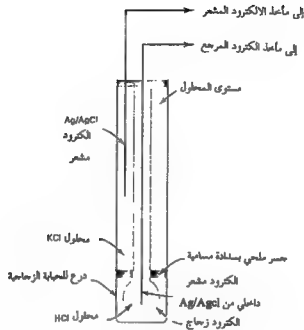
$$\therefore 3.88 = 4.01 + \frac{0.814 - E_{\text{محلول}}}{0.0592}$$

$$E_{\text{محلول}} = 0.822 V$$

الالكروودات المجموعة: Combination Electrodes

يجب، للقيام بالقياسات الكميونية، إنشاء خلية كاملة، وتحتاج هذه إلى زوجين من الالكروودات، الكروود مشعر والالكروود مرجع (مع جسر ملحي). لذا من الأنسب الجمع بين الالكروودين في الكروود ساير واحد، بحيث لا يحتاج لإجراء القياس إلا إلى حجم محدود. وبين الشكل 11 - 8 الكرووداً مجموعاً نموذجياً مكوناً من الكروود pH والالكروود مرجع. وهو مؤلف من أنبوب داخلي أنبوب آخر. يتضمن الداخلي الكروود pH المشعر بينما يتضمن الخارجي. الالكروود المرجع (مثلاً الكروود $Ag/AgCl$) مع جسر ملحي. وللالكروود المجموع مرتبط واحد ينقسم إلى وصليتين في نهايته،

* يفرض في هذا الفصل أن التصفيف للناسب للـ pH هو a_{H^+} ، لأن هذا ما يقيم الالكروود الزجاجي بقياسه.



الشكل 11 - 8 الكترولود جي pH / مرجع

تذهب الأولى (الأكبر) إلى ماعد الـ pH والأخرى تذهب إلى ماعد الكترولود المرجع. ومن المهم أن يفهم الجسر الملحي للملحي في محلول الاختبار كي تغلق الدارة. ويمكن للجسر الملحي أن يكون عبارة عن سداة صغيرة في الحلقة الخارجية وليس على شكل حلقة كاملة كما هو موضح هنا.

يشكل الكترولود المجموع حلقة واحدة عندما يغمس في محلول الاختبار.

نظرية كمون الغشاء الزجاجي: Theory of the Glass Membrane Potential

يعتمد عمل الكترولود الـ pH الزجاجي على التبادل الأيوني على سطح الطبقة للميهة. ويتألف غشاء الكترولود الـ pH الزجاجي من Na_2O و SiO_2 المرتبطة كيميائياً. ويحتوي سطح الكترولود الـ pH الزجاجي الحديد على زمر سيليكات مرتبطة مع أيونات الصوديوم، SiO^-Na^+ ، ومن المعروف أنه لجعل الكترولود يقوم بعمله ينبغي غمره في الماء ليصبح السطح الخارجي للكترولود خلال ذلك مبعهاً. أما السطح الداخلي فهو مبعه سلفاً. لا تتعدى شحنة الغشاء الزجاجي عادة 0.03 إلى 0.1 م، وشحنة الطبقة للميهة 10^{-6} إلى 10^{-8} م.

عندما تصبح الطبقة الخارجية مبعهاً تستبدل أيونات الصوديوم في المحلول بالبروتونات:



محلول صلب محلول صلب

ويمكن أن يخل عمل الأيونات الأخرى في المحلول أيونات الـ Na^+ (أو H^+)، ولكن ثابت التوازن للتبادل السابق كبير جداً نتيجة لفة الزجاج الكبيرة للبروتونات. وهكذا فإن سطح الزجاج مولف بالكامل تقريباً من حمض السيليس باستثناء حالة المحلول الشديد القلوية، حيث ينخفض تركيز البروتونات. إن مراكز SiO^- —، ولكن البروتونات حرة في

حركتها وقيامها بالاستبدال مع الأيونات الأخرى. (وتغيير بنية الزجاج، ويصبح التبادل مع الأيونات الأخرى أكثر موصلة، ويشكل هذا أسس انتقالية للأكزودات للأيونات الأخرى - انظر فيما بعد).

يتألف كمون الغشاء من مركبتين، الكمون الحثي وكمون الانتشار. والأول هو الكمون الوحيد المعين لفعالية أيون الهيدروجين. ويقع الكمون الحثي على سطح الغشاء الزجاجي، أي بين طبقة الحلام المبيهة والمحلل الخارجي. فعندما يغير الأكزود في غلول مالي تنشأ كمون حثي معين بفعالية أيونات الهيدروجين في المحلول الخارجي وبفعالية أيونات الهيدروجين على سطح الحلام. وأحدى تفسيرات هذا الكمون هي أن الأيونات غيل للهجرة باتجاه الفعالية الأقل، كما هي الحال في الجسر الملحي. وتتأسي نتيجة لذلك طبقة ميكروية من الشحنات على سطح الغشاء لتعطي بذلك الكمون. لذلك تهاجر الروتونات مع ازدياد حموضة المحلول (تناقص الـ pH) إلى سطح الحلام لتنمو بذلك شحنة موجبة، ويزداد

كمون الأكزود، كما هو مبين بالمعادلتين 11 - 37 و 11 - 38. والعكس هو الصحيح عندما يصبح المحلول أكثر قلوية.

أما كمون الانتشار فينشأ من ميل الروتونات في الجزء الداخلي من طبقة الحلام للانتشار باتجاه الغشاء الجاف، الذي يحتوي على SiO_2Na^+ ، وميل أيونات الصوديوم في الغشاء الجاف للانتشار إلى الطبقة المبيهة. وتنتشر الأيونات بسرعة عظيمة، مودية إلى نشوء نوع من كمون الاتصال السائل. وتحصل ظاهرة مشابهة على الطرف الآخر للغشاء ولكن في الاتجاه العاكس. وتلغي هذه الهاصلة بعضها بعضاً، وهكذا يمين كمون الغشاء إلى حد بعيد، بالكمون الحثي. (قد تحدث فروقات طفيفة في الكمونات الحديثة نتيجة لاختلاف الزجاج عو الغشاء - ويمثل هذه الفروقات جزءاً من كمون عدم التناظر).

وقد اقترح شينغ نظرية للأكزودات الزجاجية تستند على نظرية للكثفات مفادها أن الأكزود يتحسس أيون

الهيدروكسيد في غلول قلوي (حيث pH صغير جداً)، أكثر من تحسس الروتونات. ولم تلق هذه النظرية قبولاً شاملاً، ولكنه قدم فيها بعض المبادئ المثيرة ونتائج تجريبية تجعل منها نظرية تستحق كثيراً من التأمل والاهتمام.

الخطأ القلوي: The Alkaline Error

يحصل نوعان من الخطأ يؤديان إلى سلوك غير ترنسي. (الابتعاد عن الاستجابة النظرية). يدعى النوع الأول "الخطأ القلوي" وهو يعود إلى مقدرة الغشاء على الاستجابة للكاتيونات الأخرى إلى جانب أيون الهيدروجين. ومع تحول فعالية أيون الهيدروجين إلى مقدار صغير، تصبح الأيونات الأخرى قادرة على التنافس بنجاح في الآلية المعينة للكمون. ومع أن طبقة الحلام المبيهة تفضل الروتونات لكنها تتبادل أيونات الصوديوم مع الروتونات في الطبقة عندما تكون فعالية أيون الهيدروجين في المحلول الخارجي شديدة الانخفاض بالنسبة لـ H^+ خارجي H^+ ، أي أن الأكزود يصبح الكزود أيون الصوديوم.

يكون الخطأ مهماً في pH أقل من 9، أما في قيم أعلى، فيكون تركيز H^+ صغيراً جداً بالنسبة للأيونات الأخرى، وتصبح استجابة الأكزود للأيونات الأخرى مثل Na^+ و K^+ وغيرها، ذات شأن. ونتيجة لذلك يبدو الأكزود كأنه

"يؤى" أيونات هيدروجين أكثر مما هو موجود بالفعل، وتكون قراءة الـ pH أدنى مما هي عليه. ويتوضح مقدار هذا الخطأ السالب في الشكل 11 - 9، حيث تتسبب أيونات

تحسس الأكزود الإيجابي الكاتيونات الأخرى إلى جانب

H^+ ولا يكون هذا ذا شأن إلا عندما تكون pH صغيرة جداً كما في حالة المحاليل القلوية. ولا يمكننا تمثيلها عن H^+ ، لذا يبدو المحلول أكثر حمضية مما هو عليه في الواقع.

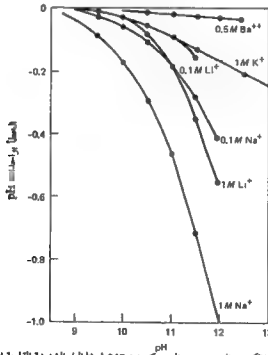
الصوديوم بالخطأ الأكبر، وهذا حظ عاثر، لأن كثيراً من المحاليل التحليلية، لا سيما القلوية منها، تحتوي على مقادير لا يستهان بها من الصوديوم. وتزداد عادة الكزودات الزجاج، التجارية العامة الأغراض، بمخطط تصحيح الخطأ القلوي إذا كان تركيز أيون الصوديوم معلوماً، وهي مفيدة حتى $pH=14$.

ويمكن إنقاص الفة الزجاج للصوديوم بتغيير بنيتها، فإذا استبدل O بمقدار محسوب من Na_2O في الغشاء الزجاجي، عندئذ يتناقص بشكل واضح الخطأ الناجم

عن أيونات الصوديوم. ويسمى هذا الكزود زجاج الليثيوم أو الكزود الـ pH العالي أو الكزود المحال الكامل (محال 0 إلى 14 pH). ويفضل استخدام الكزود عام الأغراض للقياس دون $pH=11$ لأنه يعطي استجابة أسرع وثباتاً أعلى بسبب زجاجه المنخفض المقاومة. وكما سلف ذكره، فقد أدى الاكتشاف بأن تغيير بنية الزجاج يمكن أن يغير إفته تجاه الأيونات المختلفة، إلى تطوير زجاج انتقائي للأيونات غير البروتونات، أي إلى الالكزودات الانتقائية الأيون.

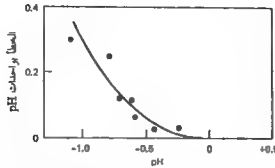
الخطأ الحمضي: The Acid Error

الخطأ الحمضي، الذي يوصف بشكل أكثر ملائمة، بخطأ "فعالية الماء" هو النوع الثاني المسبب للاستجابة غير الترستية. ويحصل هذا الخطأ لأن كمون الغشاء يعتمد على فعالية الماء الذي يكون على تماس معه. فإذا كانت الفعالية تساوي الواحد كانت الاستجابة ترستية. أما في المحاليل الشديدة الحموضة فتكون فعالية الماء دون الواحد (إذا استخدم مقدار لا بأس به من الماء في استحلال البروتونات) وينجم عن ذلك خطأ موجب في قراءة الـ pH (الشكل 11 - 10). وسينشأ نوع مشابه من الخطأ إذا تناقصت فعالية الماء لوجود تركيز H^+ ، من ملح منحل فيه أو بإضافة ملتب لا مائي كالإيثانول.



الشكل 11 - 9 خطأ الكزود الزجاجي من النوع كورنغ 015 في المحاليل الشديدة القلوية المحيرة على كاتيونات منصوبة

ويمكن أن يتدخل، في هذه الحالات، أيضاً كمون اتصال سائل كبير وينشأ بالتالي خطأ آخر، غير أنه يبقى ضئيلاً في المقادير الصغيرة من الأيونات.



الشكل 11 - 10 خطأ الألكارود الزجاجي في محاليل حمض كلور الماء

12. 11 الموقنات المعيارية: Standard Buffers

قام المعهد القومي للمعايير والتقانة (NIST) بتطوير سلسلة من المحاليل الموقية المعيارية الموقنة للاستعمال في تعيير

عين pH محاليل NIST الموقية في
خلية بدون وصلة سائلة وتحسب
بالمعادلة 11 - 22. ويتعطي
حساب فعالية a_{H^+} من نظرية
ديباي-هوكل، بما يأخذ من صحة
معادلة هيندسون-هاسلبلات
المعكوسة.

قياسات الـ pH. وقد عُيِّنت هذه المحاليل الموقية بقياسها باستعمال الكروود مشعر - هيدروجين في خلية بدون وصلة سائلة (تشبه الخلية المغطاة بالمعادلة 11 - 22). واستعمل لذلك الكروود مرجع من الفضة / كلور الفضة. ويتضح من المعادلة 11 - 24 إن فعالية أيون الكلور ينبغي أن تحسب (لحساب كمون الألكارود المرجع) باستخدام نظرية ديباي-هوكل: مما يؤخذ بالنتيجة من صحة pH محاليل الموقية إلى ± 0.01 وحدة pH. يضمن الضغط الجزئي للهيدروجين من الضغط الجوي حين التجربة (منقوصاً منه ضغط بخار الماء في درجة حرارة المحلول).

يتضمن الجدول 11 - 2 بنية هذه المحاليل الموقية وقيم الـ pH لكل منها. ومع أن قيمة صحة الـ pH فيها لا تتجاوز 0.01 وحدة، فإن تعيير هذه المحاليل الموقية الواحد تجاه الآخر قد أُنجزَ إلى 0.001 وحدة pH. أما الكمونات المستعملة في حساب الـ pH فقد كانت تكراريتها reproducibility مثل هذه الصحة، وقد يكون أحياناً تمييز فروقات من مرتبة أجزاء من الألف من وحدات الـ pH مهماً (إذا قد يكون من الضروري لتبريج الكروود حتى جزء من ألف من وحدة الـ pH). وتعتمد المحاليل الموقية على درجة الحرارة بسبب اعتماد ثوابت تأين الحموض أو الأسس الوالدة على درجة الحرارة. ويلاحظ أن العديد من محاليل الأيونات هذه ليست في حقيقة الأمر محاليل موقية بل هي في الواقع محاليل pH معيارية ذات pH ثابت لأنها لا تضيف إليها حمضاً أو أساساً. وهي مقاومة لتغيير الـ pH الناتج عن التمديدات الطفيفة (مثلاً $\sqrt{K_a K_b} \approx (H^+)$). إلاً عموماً الصفات فهما فقط عموماً موقنات.

وتجدر الإشارة إلى أنه إذا تم تبريج خلية الكروود زجاجي / SCE. محلول موقية معياري واستخدمت لقياس pH محلول آخر، فلن تتقابل القراءة الجديفة القيمة للمحلول الثاني تماماً بسبب كون الاتصال المسائل المتبقى. وأكثر هذه المحاليل ملائمة للتبريج في قياسات pH الدم هو المزيج $KH_2PO_4-Na_2HPO_4$ (7.384 pH في 38°C) وتجري كثير من قياسات pH الدم في الدرجة 38°C القريبة من درجة حرارة الجسم. وهكذا يتم الاستدلال على الـ pH.

11 - 13 الصحة في قياسات الـ pH: Accuracy of pH Measurements

تعتمد الصحة في قياسات الـ pH على الصحة التي تعطى بها فعالية أيون الهيدروجين في المحلول الموقى المعياري. وكما سلف ذكره، فإن هذه الصحة لا تتجاوز ± 0.01 واحدة pH بسبب محدودية حساب معامل فعالية أيون مفرد.

وبسبب كمون الاتصال السائل المتبقي محدودية ثابتة في الصحة حيث تعبر الخلية بمحلول ما ثم تعين قيمة الـ pH المجهولة لمحلول آخر يختلف التكوين. وقد أشرنا إلى أن بالإمكان جعل كمون الاتصال السائل المتبقي هذا أصغرياً بالمحافظة

على pH المحاليل وتكوينها أقرب ما يمكن بعضها من البعض. لذلك يبنى تعبير الخلية في pH أقرب ما يمكن لقيمتها في المحلول. ويكون الخطأ في التعبير عند pH بعيد كثيراً عن pH محلل الاختبار وأتياً ضمن المجال 0.01 إلى 0.02 واحدة pH، ولكنه قد يكون حتى يصل إلى 0.05 واحدة pH في المحاليل القلوية الشديدة.

يؤدي كمون الاتصال السائل المتبقي إلى محدودية في صحة قياسات الـ pH. فزج دائماً عند pH قريب من قيم pH المحلول الاختباري.

المجلد 11 - 2 قيم pH للمحاليل الموقية NIST *

المون							ملاحظات
الكالسيوم	براكس ^١	فوسفات ^٢	فوسفات ^٣	شالات ^٤	طربات ^٥	تتروكسالات ^٦	°C
13.423	9.484	7.534	6.984	4.003	-	1.886	0
12.207	9.395	7.500	6.961	3.999	-	1.888	5
13.003	9.332	7.472	6.923	3.998	-	1.870	10
12.810	9.276	7.448	6.900	3.999	-	1.872	15
12.627	9.225	7.429	6.881	4.002	-	1.875	20
12.454	9.180	7.413	6.866	4.008	3.957	1.879	25
12.289	9.139	7.400	6.853	4.015	3.952	1.883	30
12.133	9.102	7.389	6.844	4.024	3.949	1.888	35
12.043	9.081	7.384	6.840	4.030	3.949	1.891	38
11.884	9.068	7.380	6.838	4.035	3.947	1.894	40
11.841	9.038	7.373	6.834	4.047	3.947	1.700	45
11.705	9.011	7.367	6.833	4.060	3.949	1.707	50
11.574	8.985	-	6.834	4.075	3.954	1.715	55
11.449	8.962	-	6.836	4.091	3.960	1.723	60
-	8.921	-	6.845	4.126	3.980	1.743	70
-	8.885	-	6.859	4.164	3.999	1.766	80
-	8.850	-	6.877	4.205	3.990	1.792	90
-	8.833	-	6.886	4.227	3.974	1.808	95

a من R.G.Bates بطلاة 179 (1982) A96, J.Res. Natl. Bur. Std

b 0.05 m من تيكسوكتراتات البوتاسيوم (m تركيز مولي وزني) يحدد خطأ بسيط باستعمال التركيز المولي للحصم.

C محلول معياري من طربرات البوتاسيوم الهيدروجينية (25°C).

m d 0.05 من قطرات البوتاسيوم الهيدروجينية.

e 0.025 من فوسفات البوتاسيوم الثنائية الهيدروجين m 0.025 من فوسفات البوتاسيوم الأحادية الهيدروجين.

f 0.00895 من فوسفات البوتاسيوم الثنائية الهيدروجين m 0.03043 من فوسفات الثنائية

الصوديوم الهيدروجينية.

g 0.01m برأكس.

h محلول معياري من مبيات الكالسيوم (25°C).

إن الزئبق المنسقية هي الوحدة التي تعد موصيات حثيائية. تطهير قيمة الـ pH بطور درجة الحرارة بسبب قابلية قسم K للدرجة الحرارة.

يؤدي كمون الاتصال السائل المتبقي، بالإضافة إلى عدم اليقين في المحاليل الموقية للمعايرة، إلى تعديد صحة قياس pH محلول بمجهول إلى حوالي $0.02 \pm$ واحدة pH. وقد يكون بالإمكان، مع ذلك، التمييز بين pH محلولين متماثلين بفرق لا تزيد عن 0.004 \pm أو حتى $0.002 \pm$ واحدة pH، بالرغم من أن الصحة في كل منهما لا تتجاوز $0.02 \pm$ واحدة pH. ومثل هذا التمييز يمكن لأن كموني الاتصال السائل للمحلولين سيكونا عملياً متماثلين عندما يعبر عنهما بدلالة $pH_{\text{المحقيقية}}$. مثلاً إذا كانت قيمة pH محلولي دم متقاربين، فيمكن قياس الفرق بينهما بصحة تصل إلى $0.004 \pm$ من الـ pH أما إذا كان الفرق كبيراً إلى حد ما، فإن كمون الاتصال السائل المتبقي سيزداد ويتعدى قياس الفرق بالصحة ذاتها. فمن أجل تمييز واحدة pH قلدها 0.02 قد لا يكون لتفاوت قوة التأين أهمية كبيرة، ولكنها تصبح مهمة من أجل التفاوت الأصغر من ذلك.

يقابل خطأ قلده 0.02 \pm واحدة pH خطأ في $pH_{\text{محسوبة}}$ قلده $4.8\% \pm (1.2 \text{ mV})$ ، ولا قيد صحة قياسات $pH_{\text{محسوبة}}$ وكما قبل تمييز قلده 0.004 واحدة pH محسوبة من $pH_{\text{محسوبة}}$ قلده $1\% \pm (0.2 \text{ mV})$.

وإذا أجريت قياسات الـ pH في درجات حرارة غير التي جرى التعبير فيها، يفرض تساوي العوامل الأخرى، فإن كمون الاتصال السائل يستغير مع درجة الحرارة. مثلاً، ذكر، أن ارتفاعاً في درجة الحرارة من 25° إلى 38°C، يرافقه تغيراً قلده 0.76 mV + من أجل الدم و 0.55 mV - من أجل المحاليل الموقية. وهكذا ينبغي في الأعمال الدقيقة القيام بتعبير الخلية في درجة حرارة محلول الاعتبار ذاته.

11 - 14 إجراء القياسات بمقياس pH: Measurements with the pH Meter

لقد سبق وذكرنا أنه بالنظر للمقاومة العالية للالكترود الزجاجي، يجب استعمال مقياس pH أو مقياس كهربائي لإجراء قياسات الكمون. وإذا قيس فرق الكمون مباشرة فتنطبق المعادلة 11 - 40 أو 11 - 42 لحساب الـ pH. وتكون قيمة RT/F 2.303 في الدرجة 298.18 K (25°C)، مساوية 0.05916، أما إذا استعملت درجة حرارة مختلفة فينبغي تصحيح هذه القيمة تناسب طردي مع درجة الحرارة.

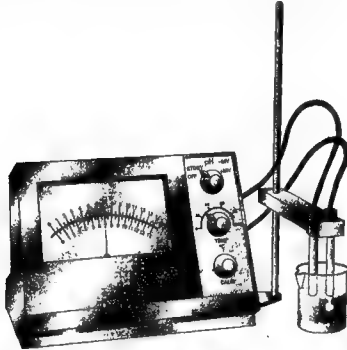
يظهر الشكل 11 - 11 غلط مقياس pH. ويعد سلم الكمون مدرجاً بواحدات pH، إذ تساوي كل واحدة pH مقدار 59.16 ميلي فولت في الدرجة 25°C (المعادلة 11 - 39). ويعد مقياس الـ pH مفتاح التدرج ليشر إلى pH المحلول اللوني. ثم يبدل المحلول المجهول بالمحلول اللوني وتقرأ قيمة الـ pH من السلم. تؤدي هذه الطريقة إلى تحديد الثابت k في المعادلة 11 - 40 وتقوم بالتعديل من أجل تعيين كمون عدم التناظر بالإضافة إلى التوابت الأخرى المتضمنة في k.

* تبلغ استجابة الألكترود 59 ميلي فولت / pH في الدرجة 25°C.

يحتوي مقياس الـ pH على قرص لتعديل درجة الحرارة، يستلزم أن يغير استجابة الحساسية (mV/pH) لتكون مساوية 2.303RT/F. فمثلاً تساوي الحساسية 54.1 mV عند الدرجة 0°C و 68.0 mV عند الدرجة 80°C. وتعتمد الملاحظة أن هذا لا يمرض تغير pH المحاليل للوقية للمقارنة مع درجة الحرارة، لذا تستخدم قيمة pH المحلول في درجة الحرارة للخطوة.

تبلغ دقة مقاييس الـ pH العادية ± 0.1 إلى $0.01 \pm$ واحدة pH (± 0.6 إلى ± 0.8 mV) في سلم كامل مولف من 14 وحدة pH (حوالي 840 ميل فولط). ويمكن تحويل المقاييس لقراءة مباشرة الجيلي فولط. بحساسية تساوي عادة 1400 mV للسلم

يحتوي مقياس الـ pH على قرص لتعديل درجة الحرارة، يستلزم أن يغير استجابة الحساسية (mV/pH) لتكون مساوية 2.303RT/F. فمثلاً تساوي الحساسية 54.1 mV عند الدرجة 0°C و 68.0 mV عند الدرجة 80°C. وتعتمد الملاحظة أن هذا لا يمرض تغير pH المحاليل للوقية للمقارنة مع درجة الحرارة، لذا تستخدم قيمة pH المحلول في درجة الحرارة للخطوة.



الشكل 11-11 مقياس pH نموذجي

الكامل). أما مقاييس الـ pH ذات السلم الموسع، التي تضخم إشارة الكيون، فهي قادرة على قراءة تصل إلى ± 0.001 وحدة pH في سلم كامل يساوي 1.4 واحدة pH في الحالة النموذجية (140 mV على سلم الجيلي - فولط)، ولتحقيق ذلك يجب أن يقرأ الكيون إلى 0.1 mV على الأقل.

عند قياس pH محلول موقى قريب من الاعتدال، تكون القراءات بطيئة لأن المحلول يكون سيء الاتزان، ويحتاج إلى وقت أطول للوصول إلى قراءة مستقرة. وينبغي تحريك المحلول لأن قسماً ضئيلاً من الزجاج يميل للانحلال، مما يجعل المحلول بمحار سطح الألكتروليت قلوياً (المادة 11 - 43 حيث يستبدل محلول NaOH بـ H_2O - مصدر الـ H^+).

11 - 15 قياس pH الدم: pH Measurement of Blood

إذا استعدنا ما ذكرنا في الفصل 6 ومفاده أن ثوابت توازن منظومات محاليل الدم للوقية تتغير مع درجة الحرارة، فإن pH الدم في درجة حرارة الجسم في الدرجة 37°C تختلف عنها في درجة حرارة الغرفة. لذلك حتى نحصل على قياسات من pH الدم ذات مغزى، ويمكن ربطها مع الشروط الفيزيولوجية الحقيقية، ينبغي إجراء القياسات عند 37°C، وأن لا تعرض

ينبغي إجراء قياسات عينات الدم في درجة حرارة الجسم حتى تكون ذات مغزى.

العينات إلى الجو. (كذلك يندر التذكر أن pH علول مائي معتدل في الدرجة 37°C تساري 6.80، وهكذا يتغير سلم الحموضة بمقتلر 0.20 واحدة pH).

وفيما يلي بعض التواعد للمقيدة لإجراء قياسات pH الدم:

- 1 - درج الإلكترودات باستخدام علول موقي معياري في 37°C، مع التأكك من اختيار قيمة مناسبة لـ pH المحلول الموقفي في الدرجة 37°C، وضع زر درجة الحرارة على مقيل الـ pH عند 37°C (الليل - 61.5 ميلي فولط / pH). ومن المقيد استعمال علولين معيارين للتتريج، بحيث يحصران قيمة pH العينة بأقرب ما يمكن، مما يضمن أن الإلكترود يعمل بشكل جيد. كذلك، ينبغي موازنة الإلكترودات في الدرجة 37°C قبل التتريج والقياس. إن كمون الإلكترود المرجع الداخلي داخل الإلكترود الزجاجي تابع لدرجة الحرارة، كذلك الأمر مع الآلية المعنية للكمون لدى سطح الغشاء الداخلي، كما أن كلاً من كموني الكورود SCE المرجع والاتصال السائل تابعان لدرجة الحرارة. (تحدد الملاحظة هنا أنه إذا أحرقت قياسات الـ pH أو قياسات الكمون الأخرى في درجة أدنى من درجة حرارة الغرفة، فينبغي أن لا يحمري الجسر المالح أو الإلكترود المرجع على KCl للمشييع، بل محلولاً مركزاً منه، لأن KCl الصلب يورسب على شكل بلورات في الجسر ويزيد من مقاومته).
- 2 - يجب الحفاظ على عينات الدم بمزول عن الهواء لتتجاش ضياح أو امتصاص CO₂. وينبغي إجراء قياسي الـ pH خلال 15 دقيقة بعد جمع العينة، وإذا تعذر ذلك يجب إلقاء العينة في الجليد وإجراء القياس خلال ساعتين. وينبغي موازنة العينة عند الدرجة 37°C قبل القياسي. (وإذا كان يجب إجراء قياسي pCO₂ أيضاً، فليتم ذلك خلال 30 دقيقة).
- 3 - لمنع تعرض الإلكترود للتلف، تشطف العينة من الإلكترود بمحلول ملحي بعد كل قياس. ويمكن إزالة طبقة الدم الرقيقة المتبقية بغير الإلكترود بوضع دقائق في علول من 0.1 M NaOH، تجمه علول 0.1 M HCl ثم للماء أو علول الملح.

وبشكل عام يؤخذ الدم الوريدي لقياسات الـ pH، وقد يحتاج لعينات من الدم الشرياني في بعض الاختبارات الخاصة: إن بحال حد الةقة 95% (انظر الفصل 2) لـ pH الدم الشرياني يراوح بين 7.13 إلى 7.45 (الوسطي 7.40) لجميع الأعمار والأجناس. وقد اقترح بحال من 7.37 إلى 7.42 لمن هم في وضع الراحة. وقد يختلف الدم الوريدي عن الدم الشرياني بمقتلر يبلغ 0.03 واحدة pH ويمكن أن يتغير بتغير الوريد المسحوب منه الدم. ويكون pH سائل الكريات الحمراء بين الخلايا أدنى منه للمصورة بمقتلر 0.15 إلى 0.23 وحدة pH.

11 - 16 قياسات الـ pH في المذيبات اللاصائية:

pH Measurements in Nonaqueous Solvents

إن لقياسات الـ pH في المذيب اللاصائي، عند تمير الإلكترود في محلول مائي، مغزى محدوداً بدلالة فعالية أيون الهيدروجين المختلة، نظراً لنشوء كمون اتصال سائل بمزول، قد يكون كبيراً بحسب المذيب، وتلغى القياسات الجارية بهذه الطريقة باسم "الـ pH الظاهرة" apparent pH. وهناك سلام pH وعاليل معيارية للمذيبات اللاصائية اقترحت باستخدام طريقة مشابهة لطريقة الحاليل للمالية. ولا علاقة لهذه السلام بسلام الـ pH المائي ويستحسن العودة إلى كتاب Bates (المرجع 2) لمزيد من التفاس حول الموضوع.

17. 11 الكهروودات الانتقائية الأيون: Ion-selective Electrodes

تم تطوير أنواع متعددة من الكهروودات الانتقائية التي تتصف بأن كمون الغشاء فيها انتقائي تجاه أيون أو أيونات محددة، تماماً مثلما كان كمون الغشاء الزجاجي للكهروود الزجاجي تقليدي انتقائياً تجاه أيونات الهيدروجين. تمتاز هذه الكهروودات بأهميتها في قياس الأيونات، لا سيما بزاوية ضيقة، ولا تتعرض هذه الكهروودات، عموماً، "للتسمم" بوجود البروتينات، كما هي الحال في بعض الكهروودات الأخرى، لذلك فهي أداة قياس مثالية في الأوساط الحيوية، لا سيما ما كان منها من نوع الكهروودات للغشاء الزجاجي الانتقائية الأيون.

إن أيأ من هذه الكهروودات ليس نوعياً لأيون محدد، ولكن لكل منها انتقائية معينة تجاه أيون أو أيونات محددة. ولذلك تدعى بشكل أنسب بالكهروودات الانتقائية الأيون (ISE) وليس الكهروودات النوعية الأيون، وهي تسمية خاطئة يستعملها بعض الصانعين لأسباب واضحة.

الكهروودات الغشاء الزجاجي: Glass Membrane Electrodes

تشبه هذه في بنيتها الكهروود الـ pH الزجاجي. يمكن أن يؤدي تغير في بنية الغشاء الزجاجي إلى امتلاك الزجاج للمهبة الفة متزايدة لمختلف الكاتيونات الأحادية التكافؤ مع الفة للبروتونات أدنى بكثير من الكهروود الزجاجي. ويصبح كمون الغشاء معتمداً على هذه الكاتيونات، وقد يكون ذلك عر آلية تبادل أيوني مشابهة لتلك التي تظهر في الكهروود الـ pH الزجاجي، أي أن كموناً محدداً ينشأ تحكمه الفعاليات النسبية للكاتيونات على سطح الغلاف وفي المحلول الخارجي. إذ تؤدي زيادة فعالية الكاتيون إلى زيادة الشحنة الموجبة على الغشاء وبالتالي إلى زيادة موجبة في كمون الكهروود.

يشبه هذا النوع من الكهروودات في بنيتها تلك للبيئة في الشكل 11 - 7 ويكون محلول الصيغة البنائية عادة ملح كلور الكاتيون الذي تكون استجابة الكهروود له أعظمية. ومع أن بنية الغشاء تتغير من وضع لآخر، يمكن تصنيف ثلاثة أنواع من الكهروودات الزجاجية:

الكهروود الـ pH الغشائي الزجاجي هو القسي ما ينتمي إليه الكهروود الانتقائي الأيون.

1 - نوع الـ pH: وهو الكهروود pH زجاجي تقليدي ذو انتقائية وفق الترتيب: $H^+ \ll Na^+ < K^+ < Rb^+ \ll Cs^+ \ll Ca^{2+}$. إن الاستجابة للأيونات الأخرى غير H^+ هي "الخطأ القلوي" الذي تحدثنا عنه سابقاً.

2 - النوع الحساس - للكاتيون: يستجيب بشكل عام للكاتيونات الأحادية التكافؤ، وترتّب انتقائية كالآتي:

$$Ca^{2+} \ll Li^+, NH_4^+ \ll Na^+ < K^+ < H^+$$

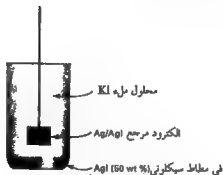
3 - النوع الحساس - للصوديوم: ترتّب انتقائيته كما يلي: $Ag^+ < H^+ < Na^+ < K^+, Li^+ \ll \dots \ll Ca^{2+}$.

يجدر بالملاحظة أن جميع الكهروودات تستجيب لأيون الهيدروجين، ولكن استجابة النوعين الآخرين أدنى من النوع الأول. ونتيجة لهذه الاستجابة يجب استعمال الكهروودات في قيمة pH عالية إلى حد تكون معه فعالية أيون الهيدروجين منخفضة بما يكفي ليجل الاستجابة تتحدد كلياً بواسطة الكاتيون للعنق. ويتفر هذا الحد الأدنى من الكهروود إلى آخر ومن أيون لأيون.

يعد H^+ عامل تدخل شائع الاستعمال مع الكهروودات ISE، ولذلك ينبغي أن تكون الـ pH فوق قيمة حثثة بحسب تركيز الأيون الرئيسية (الأيون الجد القياسي).

ويمكن استعمال الكهروود من النوع "الحساس للصوديوم" لتحسين فعالية أيون الصوديوم بوجود كميات محسوسة من أيون البوتاسيوم، فانتقائيته للصوديوم ترسو بما يزيد عن 3000 ضعفاً عن انتقائيته للبوتاسيوم. ويمكن الحصول على

الكروودات زجاجية تزيد انتقائيتها للفضة عن الصوديوم بما يفوق 1000 ضعفاً. كما أن استعمال الالكروودات الزجاجية في النشادر السائل وأوساط الملح المصهورة ممكن عملياً.



الشكل 11 - 12 الكروود الغشاء المخترق بالراسب

Precipitate Electrodes: الكروودات الراسب:

يبين الشكل 11 - 12 بنية الكروود راسب غوذجي. ويستخدم هذا النوع أساساً في قياس الأيونات ولكنها تتصف عموماً ببطء الاستجابة وأنها عرضة للتسمم. يعلق ملح لا عضوي ضعيف الإذحلال، أيونه هو الأيون ذاته المراد تعيينه، في حامل غامض نصف مرن لتثبيت الراسب في مكانه. ويسمى مثل هذا الغشاء بالغشاء غير المتجانس أو المشرب بالراسب. ويمكن لمادة الإسناد الخاملة أن تكون مطاط سيليكون أو بولي فينيل كلوريد أو غيرها. مثلاً يتألف الغشاء في حالة الكروود اليود الانتقائي من 80 % وزناً من يود الفضة في مطاط السيليكون وسائل التخميط هو محلول من يود البوتاسيوم، ويكون الالكروود للرجع الداخلي بالتالي، الكروود فضة / يود الفضة. ويمكن استخدام كهرتات البوتاسيوم مع ملح هالوجيني كمحلول تخميط، إذ يستخدم للملح الهالوجيني لتحقيق كمون الكروود مرجع ثابت.

تناسب هذه الالكروودات قياس أيونات كل من اليود والبروم والكلور والكبريت. وتفضل الالكروودات الانتقائية الأيون على الكروود الفضة / هالوجين الفضة السلبي لأنها تمتلك حساسية أعلى تجاه أيون هالوجيني دون آخر وأنها غير حساسة لتداخلات الأكسدة - الإرجاع والتسمم السطحي.

ويجدر من حساسية الكروودات الراسب قابلية الإذحلال رواسب الغشاء فيها. تبلغ قابلية إذحلال يود الفضة $10^{-8} M$ ويمكن لأيون اليود أن يقاس حتى تركيز يصل في انخفاضه إلى $10^{-7} M$ أما قابلية ذوبان كلور الفضة فتساوي $10^{-6} M$ وهكذا فإن حد التحسين هنا أكثر بحوالي 1000 مرة منه مع اليود. كذلك تزداد الانتقائية تجاه أيون معين دون آخر مع تناقص قابلية الإذحلال.

Solid-State Electrodes: الكروودات الحالة الصلبة:

يبين الشكل 11 - 13 بنية هذه الالكروودات، وأكثر الأمثلة عليها نجحاً هو الكروود الفلور. يتألف الغشاء من بلورة منفردة من فلور اللانثانوم مطعمة بقليل من الأوربيوم (III) لزيادة ناقلية البلورة. إن قابلية إذحلال فلور اللانثانوم متدنية جداً، واستجابة هذا الالكروود لأيون الفلور نرسية حتى $10^{-6} M$ ، ثم تنقلب إلى استجابة لا نرسية حتى (19 ppb) $10^{-6} M$. وتزيد انتقائية هذا الالكروود نحو الفلور 1000 ضعفاً عنها تجاه كل من الكلور والبروم واليود والنترات

والسلفات والفوسفات الاحادية الهيدروجين والبيكاربونات، ونحو 10 أضعاف عنها تجاه أيون الهيدروكسيل. ويبدو أن



الشكل 11 - 13 الكودود خشالي بلوري

يعد الكودود الفلور الانتقائي
الأيون الأكثر نجاحاً، ولذا، إذا
أن تعين الفلور صعب بعض
الشيء في الطرق الأخرى.

الأيون الأمع يشكل التفاعل الجذبي الوحيد: ويحد من مجال الـ pH تشكل حمض فلور الماء عند الطرف الحمضي وكذلك استجابة أيون الهيدروكسيد عند الطرف القلوي، ويقال أن مجالاً من الـ pH يدورح بين 4 إلى 9 هو المجال الذي يجب أن يسري فيه القياس.

وهناك محلول يفي في إنقاص التفاعل عند استعمال الكودود الفلور يتألف من مزيج من محلول محلات موقفي في pH 5.0 إلى 5.5 ومن 1 M NaCl وسابكهيكسلاين دي ثيوليتو حمض الخلل (CDTA). ويوفر هذا المحلول تجارباً على شكل TISAB (محلول موقفي لتصحيح قوة التأيين الكلية). ويؤدي تمديد كل من محلول العينة والمحلول المعياري بالنسبة 1:1 بهذا المحلول إلى إعطاء خلفية قوة - تأين عالية والتغلب على الاختلافات المعتلة في قوة التأيين بين المحاليل. وتستطيع بذلك الحفاظ على كل من كمون الاتصال ومعامل الفعالية لأيون الفلور ثابتين بين محلول وآخر. ويوفر المحلول الموقفي قيمة للـ pH ينخفض عندها تشكل حمض فلور الماء HF بشكل محسوس مع انعدام استجابة الهيدروكسيد. إن CDTA عامل غلطي

يساعد TISAB في تعديل قوة
التأيين مع تعدد Ag^+ و Fe^{3+} و Si^{4+} مع أيون الفلور.

يشبه الـ EDTA، يتمدد مع الكاتيونات المتعددة التكافؤ مثل Ag^+ ، Fe^{3+} و Si^{4+} والتي لولا ذلك كانت ستعقد مع F^- مودبة إلى تغيير فعالية الفلور.

ومن الكودودات الحالة الصلبة المفيدة نوع يعتمد على غشاء من Ag_2S . ويستجيب هذا الالكودود تجاه أي من Ag^+ أو S^{2-} حتى تركيز ينخفض إلى 10^{-8} M. وحد الكشف الأدنى هذا أكبر من أن يكون سببه قابلية انحلال ($K_{sp} = 10^{-51}$ Ag_2S). ومن المحتمل أنه يعكس الصعوبات في تحضير محاليل شديدة التمدد وكذلك الامتزاز والانتزاز desorption من سطوح الالكودودات والوعاء المخزني على المحلول. ويعد هذا الغشاء ناعلاً أيونياً جيداً ذا مقاومة منخفضة، ويمكن عزج Ag_2S مع أملاح فضة أو كبريت أخرى (التي قد تكون مقاومتها أعلى)، جعله يستجيب لأيونات أخرى. مثلاً يستجيب غشاء مختلط من Ag_2S/AgI إلى أيون I^- بالإضافة إلى Ag^+ و S^{2-} ، كما يستجيب غشاء مختلط من Ag_2S/CuS إلى Cu^{2+} بالإضافة إلى أيونات الغشاء الأخرى.

يمكن الفصور الرئيسي لهذا النوع من الالكودودات الملحية المختلطة في أن قابلية انحلال للملح الثاني يجب أن تكون أكبر بكثير من انحلال Ag_2S ، ولكن من جهة أخرى، ينبغي أن يكون انحلاله عذداً إلى درجة تجعل الكشف عن الأيون

المعتبر غير مقصود على تراكيز عالية منه فحسب. وطالما يحتوي الغشاء على ما يكفي من كبريت الفضة لإعطاء عمرات ناعلة من أيون الفضة عبر الغشاء فإنه سيعمل كالكزود فضة. ويرتبط الكومون عندئذ بالأيون المجهول خلال سلسلة من توترزات مشابهة لتلك الموصوفة في حالة الكزود النوع الثاني أو النوع الثالث (المسألة 15)، أي أن المتوفر من Ag^+ محكوم بتوازنات قابلية الإغلال. تتوافر أنواع أخرى من الكزودات Ag_2S المحتلطة البلورة من أجل Br^- و SCN^- و CN^- و Pb^{2+} و Cd^{2+} . وتعاني هذه الالكزودات بالطبع من تداخلات الأيونات الأخرى التي تتفاعل مع Ag^+ (في حالة الكزودات الأيونات) أو مع S^{2-} (في حالة الكزودات الكاتيونات).

الالكزودات سائل - سائل: *Liquid-Liquid Electrodes*

يرون الشكل 11 - 14 البنية الأساسية لهذا النوع من الالكزودات. "والغشاء" المهند للكومون هنا عبارة عن طبقة من

يحتوي سائل تعبئة ISE عادة على ملح كلور للأيون الرئيسية، $CaCl_2$ من أجل الكزود Ca^{2+} و KCl من أجل الكزود K^+ . يؤمن الملح الكلوري كمون الالكزود $Ag/AgCl$ الداخلي.

مبادل أيوني لا يمتزج بماء، يثبت في مكانه غشاء مسامي خامل. يسمح الغشاء المسامي بالتماس بين محلول الاختبار والمبادل الأيوني ويُقيى الاسترجاع أصغرماً. وهو إما غشاء مرن صناعي أو فيلم زجاجي ذو مسام. ويحتوي سائل التعبئة الداخلي على الأيون الذي يكون المبادل نوعياً بالنسبة له، يضاف له أيون هالوجين من أجل الالكزود المرجح الداخلي.

وكمثال على هذا النوع، الالكزود الانتقائي للكالسيوم أن المبادل الأيوني هو مركب كالسيوم عضوي فسفوري. ويتحكم في حساسية الالكزود قابلية انحلال المبادل الأيوني في محلول الاختبار. وتكون الاستجابة نرنستية حتى تركيز $5 \times 10^{-5} M$ ، كما أن انتقائية الالكزود للكالسيوم تزيد 3000 ضعفاً عن الصوديوم أو البوتاسيوم و 200 ضعفاً عن المنغنيزيوم و 70 ضعفاً عن السترونشيوم.

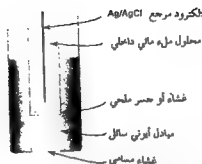
ويمكن استعمال الالكزود في مجال pH 5.5 إلى 11. وترسب مابات الكالسيوم فوق $pH = 11$. ولا يجب استعمال محلول موني من الفسفات في قياسات الكالسيوم، لأن فعاليتها ستخفض بسبب التثقيب أو الترسيب. دلت التجربة على أن هذه الالكزودات ومثيلاتهما من الكزودات الغشاء السائل تكون عادة عرضة للتسمم، في المواقع الحيوية مثلاً.

وتتوافر الكزود مبادل أيوني "ثنائي التكافؤ الكاتيوني" يستجيب إلى عدة كاتيونات. وتتمثل تقريباً استجابته نحو الكالسيوم والمنغنيزيوم وبغيد في قياس قساوة الماء. كما يتوافر الكزودات للرصاص والنحاس. وهناك أيضاً الكزودات انتقائية الأيون من هذا النمط من أجل النترات وفوق الكلوروات والكلور. وتعتمد جميعها على الهيدرا نفسه، باستثناء استعمال مبادل أيوني سائل عوضاً عن المبادل الكاتيوني.

يلخص الجدول 11 - 3 خصائص بعض من هذه الالكزودات الانتقائية الأيون للتفرقة تجارياً.

الكزودات الغشاء البلاستيكي / حاملة الأيون: *Plastic Membrane/Ionophore Electrodes*

ومن بين أنواع الالكزودات السهلة الاستعمال والتحضير نوع تستعمل فيه مادة حاملة الأيون بحبة للمركبات العضوية *lipophilic* معدلة. تتحد هذه المادة انتقائياً مع الأيون للدروس، وتذوب في غشاء بلاستيكي طري. ويجب أن تكون حاملة الأيون حبة للمضويات (مقابل الهية للماء) بحيث لا تشتطف من الغشاء عند التعرض للمحاليل المائية. أما الغشاء البلاستيكي فيصنع عادة من الـ PVC في أسامه (33 %)، مع 65 % من مادلة ملدنة مثل 0 - نثرونفيل أثير (NPOE - 0) ونحو 1.5 % من حامل الأيون 0.5 % تراكيس (P - كلورفيل) بورات البوتاسيوم ($KTpClB$)



الشكل 11 - 14 الكترود غشاء سائل

الجدول 11 - 3 الخصائص النموذجية لبعض الكترودات الانتقالية الأيون التجارية

الالكترود	نطاق التركيز	الانتقالات الرئيسية
الكترودات لمبادل أيوني سائل - سائل		
Ca^{2+}	$10^0 - 10^{-5}$	$\text{Zn}^{2+}(3); \text{Fe}^{2+}(0.8); \text{Pb}^{2+}(0.6); \text{Mg}^{2+}(0.1); \text{Na}^+(0.003)$
Cl^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	$\text{I}^-(17); \text{NO}_3^-(4); \text{Br}^-(2); \text{HCO}_3^-(0.2); \text{SO}_4^{2-}, \text{F}^-(0.1)$
كاتيون ثنائي التكافؤ	$10^0 - 10^{-6}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}(3.5); \text{Cu}^{2+}(3.1); \text{Ni}^{2+}(1.3); \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}(1); \text{Ba}^{2+}(0.84); \text{Sr}^{2+}(0.54); \text{Na}^+(0.015)$
BF_4^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	$\text{NO}_3^-(0.1); \text{Br}^-(0.04); \text{OAc}^-, \text{HCO}_3^-(0.004); \text{Cl}^-(0.001)$
NO_3^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	$\text{ClO}_4^-(1000); \text{I}^-(20); \text{Br}^-(0.1); \text{NO}_2^-(0.04); \text{Cl}^-(0.004); \text{CO}_3^{2-}(0.0002); \text{F}^-(0.00006); \text{SO}_4^{2-}(0.00003)$
ClO_4^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	$\text{I}^-(0.01); \text{NO}_3^-; \text{OH}^-(0.0015); \text{Br}^-(0.0006); \text{F}^-, \text{Cl}^-(0.0002)$
K^+	$10^0 - 10^{-5}$	$\text{Ca}^+(1); \text{NH}_4^+(0.03); \text{H}^+(0.01); \text{Na}^+(0.002); \text{Ag}^+, \text{Li}^+(0.001)$
الكترودات لحالة الصلبة		
F^-	$10^0 - 10^{-6}$	Maximum level: $\text{OH}^- < 0.1 \text{ F}^-$
Ag^+ or S^{2-}	$10^0 - 10^{-7}$	$\text{Hg}^{2+} < 10^{-7} \text{ M}$

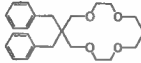
a بدل الرقم للرموز داخل قوسين على الانتقالية النسبية للأيون المتصل وأيون الإحتبار.

b تمثل التركيز التخاملي للمطلة تركيز الشغل الأعظمي.

لزيادة الناقلة وإتفاض تتناقص الأيونات المحبة للمضويات مثل SCN. إن أيون B-Cl_4 محب ذاته محب للمضويات ويتناقص مع الأيونات المحبة للمضويات الأخرى، والتي لولا ذلك، لاحتوت الغشاء وعاكست استجابة أيون المعدن. يحضر محلول هذه المكونات في مذيب مثل التتراهيدروفوران (THF) ويصب في صحن زجاجي لتبخير THF فينتج عن ذلك الغشاء الذي يثبت على الألكترود، تماماً كما هو مبين في الشكل 11 - 12.

ولعل أكثر أمثلة هذا النوع من الالكترودات نجاحاً هو الكروود البوتاسيوم الانتقائي الأيون المتضمن حامل للأيون من الغاليومامين. وهذا الأخير عبارة عن مضاد حيوي يوجد في الطبيعة مؤلف من خاتم من بولي إثير حلقي ذي تقصص من الأوكسجينات ضمن الخاتم، بحجم مناسب تماماً لتتقيد الانتقائي لأيون البوتاسيوم. وتزيد انتقائيته للبوتاسيوم بمقدار 10^4 ضعفاً عن الصوديوم.

ولعل من أهم حاملات الأيون وأكثرها فائدة في عدد من أيونات المعادن، لا سيما أيونات المعادن القلوية والقلوية الزارية هي الأثيرات التاجية crown ethers. وهذه عبارة عن مركبات إثير حلقية مختلفة صناعية، يمكن تصنيعها حسب الطلب لتأمين القفص بالحجم المناسب للأيون المطلوب تعيينه بشكل انتقائي. توصل عادة سلسلة نحم هيدروجيني طويلة أو مجموعة فنييل لجعل المركب عاباً للمضويات. ومثال ذلك المركب 14 - تاج - 4 إثير للمعطى في الشكل 11 - 15 الذي يمتلك انتقائية تجاه الليثيوم بوجود الصوديوم. ويشير الرقم 4 إلى عدد الأوكسجينات في الخاتم



الشكل (11 - 15) 4 - تاج - 4 إثير الذي يربط انتقائياً أيون الليثيوم

والرقم 14 يشير إلى حجم الخاتم. ويمتلك هذا الإثير التاجي حجم قفص مناسب لتتقيد الليثيوم. ويعيق وجود مجموعات الفينيل الضخمة على المركب فراغياً، تشكيل المقعد 1:2 من الإثير التاجي والصوديوم ويعزز انتقائية الليثيوم (معدن الليثيوم: الإثير في الشكل 1:1). وتكون النتيجة ازدياد الانتقائية لليثيوم بمقدار 800 ضعفاً. وقد جرى تحضير الالكترودات المضمدة التاجية من أجل كل من الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والأيونات الأخرى. وقد اصطنعت حاملات الأيون ذات الأساس الأميدي التي تتقيد انتقائياً مع أيونات معينة. ويظهر الشكل 11 - 16 بعض

دال يومون جاذبة فويل لأعماله
الرائدة على الاثيرات التاجية.

حاملات الأيون التي تستخدم مع الالكترودات المضمدة على الـ pH.

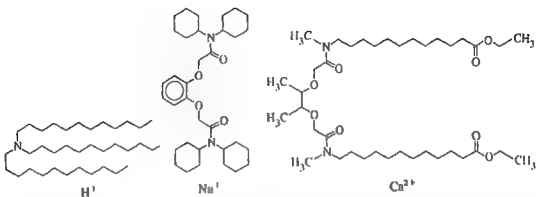
الكترودات السلك المطلي: Coated - Wire Electrodes

ذكر فرايز وزملاؤه أن الالكترودات الانتقائية الأيون يمكن تحضيرها بمجرد طلي سلك بفشاء الـ PVC الأنف الذكر لتحقيق التماس الكهربائي. وبينما يجب أن يكون سلك التماس من الناحية الازمونيكية جيد الاتزان كموادياً (مثلاً الكروود من النوع الثاني)، فإن الأسلاك غير المطلية يمكن أن تقوم باللمسة جيداً (مثلاً Ag, Cu, Pt). وهذه الالكترودات ملائمة وسهلة التحضير والاستعمال يجري بعد ذلك طلاء السلك بمحلول من مكونات الفشاء في THF ويترك المذيب كي يتبخر.

الكترودات الأنزيمية: Enzyme Electrodes

يمكن للالكترودات الانتقائية الأيون التي تستخدم مراقبة مع الأنزيمات الثابتة أن تحمّد كأساس للالكترودات إنتقائية تجاه ركازات substrates أنزيمية متعددة. والأنزيمات هي عبارة عن بروتينات تمخّز تفاعلات نوعية بدرجة عالية من التحديد. وتكون التفاعلات هي الركازات. ويرد نقاش الأنزيمات وخصائصها بالتفصيل في الفصل 18. ولنتحرر تفاعل حلمية ركازة البرلة بوجود أنزيم البوراز :





الشكل 11 - 16 حاملات أيون H^+ و Na^+ و Ca^{2+}

ويمكن تحضير الكروود البولة ببنيت البوراز في هلام ثم طليه على سطح الكروود زجاجي حساس للكاثيون (يستجيب للكاثيونات الأحادية التكافؤ). وعندما يغمر الالكروود في محلول يحتوي على البولة، تنتشر هذه الأحيوة إلى طبقة الهلام ويقوم الأتريم بتحفيز تفاعل إصايتها وتشكيل أيونات الأمونيوم. وتنتشر أيونات الأمونيوم إلى سطح الالكروود حيث يستشعرها الزجاج الحساس للكاثيون لإعطاء قراءة الكمون. وبعد 30 إلى 60 ثانية يتم الوصول إلى قراءة مستقرة تكون عو مجال عمل محدد، تابعاً عطياً للوغاريتم تركيز البولة. وبالاختيار المناسب للأتريم للثيت والالكروود يحصل على عدد آخر من الكروودات الأتريم الانتقالية.

تضمن الكروودات الأتريم،
الاقومات لطبي وكالاتها.

آلية استجابة الغشاء: Mechanism of Membrane Response

لم تجر دراسة مستفيضة لآليات استجابة غشاء الالكروود الانتقالي الأيون، على العكس من الالكروود الزجاجي. ولا يعرف إلا القليل عن كيفية تعيين كموناتها. وما من شك في تشابه الأليتين، فالغشاء الفعال يحتوي عموماً على الأيون المعني مرتبطاً انتقائياً إلى مركب في الغشاء، إما على شكل راسب أو معقد. أو أن الالكروود ينبغي أن تتم موازنته في محلول الأيون المجهول، حيث يرتبط الأيون أيضاً انتقائياً مع مركب الغشاء. ويمكن مقارنة هذا مع مراكز SiO^+H — على الكروود إلى حم الزجاجي. فعندما يغمس الالكروود الانتقالي الأيون في محلول الأيون المجهول ينشأ كمون حدي عند السطح الفاصل بين الغشاء والمحلول الخارجي. والآلية المحتملة قد تكون أيضاً ميل الأيونات للهجرة باتجاه الفعالية الأدنى لإعطاء نوع من كمون الاتصال السائل. وسعدي الأيونات الموجبة إلى شحنة موجبة وإلى تغير الكمون بالاتجاه الموجب، بينما تؤدي الأيونات السالبة إلى شحنة سالبة وإلى تغير الكمون بالاتجاه السالب.

يكن سر نجاح صناعة الالكروودات الانتقالية الأيون إذن في إيجاد مادة ذات مراكز تبدي لفة قوية للأيون المعني. وهكذا يظهر الكروود المبادل الأيوني السائل الكالسيومي انتقالية للكالسيوم أعلى من المغنيزيوم والعنبريوم لأن لمبادل النسفات العضوية الكاتيوني (بشكله المتحد مع الكالسيوم) لفة كيميائية عالية نحو أيونات الكالسيوم. تدخل أيونات الكالسيوم في التوازن التبادلي الأيوني لدى السطح الفاصل بين الغشاء والمحلول. ويعتمد الكمون على نسبة فعالية أيونات الكالسيوم في المحلول الخارجي إلى فعاليتها في طور الغشاء.

نسبة الانتقالية: The Selectivity Ratio

يشيع كمون الالكروود الانتقالي الأيون بوجود أيون مفرد معادلة تشبه تلك المعطاة في 11 - 38 من أجل الكروود الـ

pH الزجاجي ذي الغشاء:

لا تنس إشارة z

$$E_{ISE} = k + \frac{S}{z} \log a \text{ أيون} \quad (44 - 11)$$

حيث تمثل S الميل (نظرياً يساوي RT/F 2.303) و z هي شحنة الأيون بما فيها الإشارة. ويكون الميل عادة أصغر من الميل النسبي ولكنه يقرب منه في حالة الكزودات الأيونات الأحادية. ويعتمد الثابت k على طبيعة الكزود المرجع الداخلي ومعدل التعية، ونية الغشاء. ويصن يقيس كمون محلول أيون معلوم الفعالية.

مثال (11 - 8): يستخدم الكزود فلور لثمين أيون الفلور في عينة ماء. تمحدد الخاليل للمعايرة والعينات بنسبة 1:10 محلول TISAB. من أجل محلول معياري $1.00 \times 10^{-3} M$ (قبل التمديد) كانت قراءة الكمون بالنسبة للالكزود المرجح $211.3 mV$ - ومن أجل محلول معياري آخر $4.00 \times 10^{-3} M$ ، كانت $238.6 mV$ - وكانت القراءة مع المحلول المجهول مساوية $228.5 mV$ -، ما هو تركيز أيون الفلور في العينة؟

الحل:

بما أن قوة التآين تبقى ثابتة بسبب التمديد بالمحلول المثلل لقوة التآين، فإن الاستجابة تتناسب مع $\log [F^-]$:

$$E = k + \frac{S}{z} \log [F^-] = k - S \log [F^-]$$

حيث $z = -1$. نحسب أولاً S:

$$-211.3 = k - S \log (1.00 \times 10^{-3}) \quad (1)$$

$$-238.6 = k - S \log (4.00 \times 10^{-3}) \quad (2)$$

وبطرح (2) من (1):

$$27.3 = S \log (4.00 \times 10^{-3}) - S \log (1.00 \times 10^{-3}) = S \log \frac{4.00 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-3}}$$

$$27.3 = S \log 4.00$$

$$S = 45.3 mV \text{ (قل بعض الشيء من القيمة المرستة)}$$

حساب k:

$$-211.3 = k - 45.3 \log (1.00 \times 10^{-3})$$

$$k = -347.2 mV$$

ومن أجل المجهول:

$$-228.5 = -347.2 - 45.3 \log [F^-]$$

$$[F^-] = 2.16 \times 10^{-3} M$$

ليس هناك الكزود نوعي شاملاً.
يمكن بصورة مثالية إبقاء الجهد
 $K_{NaCl}^{(aq)} + K_{NaCl}^{(aq)}$ مهملاً بالمقارنة مع
 $-Na^{+}$

وإذا كان الكزود في محلول يحتوي على مزيج من الكاتيونات (أو الأنيونات)، إذا كان الكزود حساساً للأنيون، فإنه يمكن أن يستجيب إلى الكاتيونات الأخرى. لنفرض مثلاً أن لدينا مزيجاً من أيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكزوداً يستجيب لكليهما معاً. ينبغي أن تتضمن معادلة لرنست حلاً إضافياً لفعالية البوتاسيوم:

$$E_{NaK} = K_{NaK} + S \log (a_{Na^{+}} + K_{NaK}^{(aq)} a_{K^{+}}) \quad (48 - 11)$$

على تطبيق معادلة نرنست البسيطة على الأيون المجهول. ويتم عادة تحضير منحني تعيير، وإذا وجد أيون متداخل فيمكن إضافته إلى المحلول للمعايرة بنفس التركيز الموجود في المحلول المجهول. وستكون النتيجة المحصول على منحني تعيير غير خطي ولكنه مصحح. ولا يمكن بالطبع استعمال هذه الطريقة إلا في حالة بقاء تركيز الأيون المتداخل ثابتاً تقريباً في العينات.

ويشرح المثال التالي كيفية استعمال نسبة الانتقائية في الحساب.

مثال (11 - 7): يستعمل الكروود حساس للكاثيون لتعيين فعالية الكالسيوم بوجود الصوديوم. ويبلغ كمون الالكروود في محلول من 0.010 M من CaCl_2 مقيساً بالنسبة لـ SCE، $+195.5\text{ mV}$ وفي محلول يحتوي على 0.010 M من CaCl_2 و 0.010 M من NaCl يساوي الكمون 201.8 mV . ما هي قيمة فعالية أيون الكالسيوم في المحلول المجهول إذا كان كمون الالكروود فيه يبلغ 215.8 mV بالنسبة لـ SCE، وفعالية أيون الصوديوم، التي عينت بالكروود انتقائي لأيون الصوديوم، تساوي 0.0120 M . افرض أن الاستجابة فرنسية.

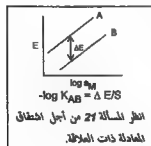
الحل:

تبلغ قوة التآين غلول 0.0100 M من CaCl_2 و 0.0300 و 0.0400 . لذلك من للمعادلة 4 - 20 يكون معامل فعالية أيون الكالسيوم في محلول CaCl_2 النقي مساوياً 0.55 ، ولأيوني الكالسيوم والصوديوم في المزيج يكونان 0.51 و 0.83 على التوالي، لهذا:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ca}} &= E_{\text{SCE}} - 29.58 \log a_{\text{Ca}^{2+}} \\ &= 195.5 - 29.58 \log (0.55 \times 0.0100) \\ &= 262.3\text{ mV} \\ E_{\text{CaNa}} &= E_{\text{Ca}} + 29.58 \log (a_{\text{Ca}^{2+}} + k_{\text{CaNa}} a_{\text{Na}^{+}}^2) \\ 201.8 &= 262.3 + 29.58 \log [0.51 \times 0.0100 + k_{\text{CaNa}} (0.83 \times 0.0100)^2] \\ k_{\text{CaNa}} &= 47 \\ 215.8 &= 262.3 + 29.58 \log (a_{\text{Ca}^{2+}} + 47 \times 0.0120^2) \\ a_{\text{Ca}^{2+}} &= 0.0198\text{ M} \end{aligned}$$

الطرائق التجريبية في تعيين نسب الانتقائية: *Experimental Methods for Determining Selectivity Ratios*

توضح المناقشات السابقة التطبيق المثالي لمعادلة نيكولسكي. وكما ذكر قد لا تكون نسب الانتقائية ثابتة بالفعل، وتعتمد قيمتها للعينات على طريقة الحساب. تستعمل عادة طريقتان، طريقة المحلول المنفصل وطريقة المحلول الممتزج. وهناك شكل اختياري معدل للطريقة الأخيرة هو طريقة مضاعفة الكمون. وفيما يلي نقاش موجز لهذه الطرائق.



٩ - طريقة المحلول المنفصل تحضر في هذه الطريقة منحنيات التعيير لكل أيون قيد الاختبار. ويفرض الحصول على منحنيات متوازية، بحيث تكون كمونات الأيون الرئيسي (إذا كان كاثيوناً) أكثر إيجابية. تُربط نسبة الانتقائية مع الفرق في الكمون بين المنحنيين (انظر للمعادلة 21)، ويجد من أجل أيونين أحاديي التكافؤ:

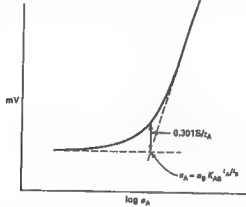
$$-\log k_{AB} = \frac{E_A - E_B}{S} \quad (52 - 11)$$

حيث تقابلان E_A و E_B كموني الأيونين في تركيز ثابت والنسبة في الحالة التالية هي فرق الكمون بين المنحنيين المتوازنين. ومن الواضح، أنه كلما كان الالكترود انتقائياً تجاه الأيون A ، كان فرق الكمون أكبر (كان كمون الأيون B أصغر).

2 - طريقة المحلول المخترج هناك طرائق قياس متعلقة تستخدم محاليل مزوجتين أيونين وتعمل عادة طريقة التفاعل الثابت. لتأخذ مثلاً اختيار الكروود انتقائي لليثيوم يوجد أيون الصوديوم. يختصر منحني تغير الليثيوم بوجود تركيز ثابت من الصوديوم، مثلاً 140 ميلي مول، كما هو موجود في الدم. ينتج منحني مثل ذلك الذي تعطيه المعادلة 11 - 17. ففي القسم العلوي من المنحني يكون سلوك الالكترود نرستياً تجاه أيون الليثيوم. ومع تناقص تركيز الليثيوم، يتأثر كمون

الالكترود بشكل متزايد بالخلفية الناتجة من أيونات الصوديوم، أما في القسم الأسفل فيبدى الالكترود سلوكاً غلطاً لليثيوم والصوديوم، وعندما يكون تركيز الليثيوم ضئيلاً جداً، تكون الاستجابة عاكسة كلياً لأيون الصوديوم. (كمون خط الأسفل).

تستعمل إحدى الطريقتين لتقدير نسبة الانتقائية بالاعتماد على هذا المنحني. وتحدد الطريقة الأولى على التمييز البياني للنقطة التي يستجيب فيها الالكترود بالتساوي إلى كل من الأيونين. ويقابل هذا القيمة الفعلية A الناتجة من



الشكل 11 - 17 منحني تغير عيب التفاعل

استقراء الجزء الخطي من المنحني الذي يكون الكمون عنده مساوياً لكمون الخلفية المعادلة لـ B (ويمثل ذلك تركيز A الذي يعطي قيمة الكمون التي توافقت عدم وجود B أي إذا كان المنحني يتبع معادلة نرنست من أجل A). وعما أن كل أيون يسهم عند هذه النقطة بالتساوي في الكمون، يمكن أن تكتب (من المعادلة 11 - 49)

$$a_A = K_{AB} a_B^{z_A/z_B} \quad (11 - 53)$$

أو

$$K_{AB} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}} \quad (11 - 54)$$

حيث a_B هو التركيز النسبي للأيون الثانوي و a_A هي فعالية A لدى التقاطع. فمثلاً، إذا كان تركيز الليثيوم في هذه النقطة 1.0 mM بوجود 150 mM من الصوديوم، فإن K_{LiNa} سيكون $1.00/150 = 6.7 \times 10^{-3}$ ، والالكترود أكثر انتقائية لأيون الليثيوم عتقاد 150 ضعفاً.

وتعتمد طريقة أخرى على النقطة النظرية للاسهامات المتساوية لكل أيون في الكُمون. وتمثل المعادلة 11 - 44 الجزء الخطي من المنحني الأعلى المستقر، أي

$$E_A = k_A + \frac{S}{z_A} \log 2a_A \quad (55 - 11)$$

أما الجزء غير الخطي من المنحني فتمثله للمعادلة 11 - 49. وعندما يساهم كلا الأيونين بالتساوي يكون $a_A = K_{AB} \frac{z_B}{z_A}$ ، وتصبح للمعادلة 11 - 49:

$$E_{AB} = k_A + \frac{S}{z_A} \log 2a_A \quad (56 - 11)$$

$$= k_A + \frac{S}{z_A} \log a_A + \frac{0.301 S}{z_A}$$

ومن أجل اللول النرنسي في 25°C:

$$E_{AB} = k_A + \frac{S}{z_A} \log a_A + \frac{17.8}{z_A} \text{ mV} \quad (57 - 11)$$

تعطي a_A التي تعطيها الخلفية الخط النظري عن التجريبي بمقدار 17.8 mV (من أجل $z_A = 1$) أو 8.9 mV (من أجل $z_A = 2$)، الاستجابة لنفسها للخطية a_B ، عندها يكون $K_{AB} = a_A / a_B^{z_A/z_B}$.

تتم للمعادلة 11 - 58 أن فعالية A التي تعطي الاستجابة نفسها التي تعطيها الخلفية B، يمكن إيجادها ببساطة من القطعة التي يكون فيها الفرق بين الخط للمستقر والتجريبي مساوياً 17.8/z_A mV، أي 0.301 S/z_A mV. ويساوي هذا من أجل الكروود أيون أحادي التكافؤ، 17.8 mV من أجل استجابة نرنسية. ومرة ثانية، تنطبق هنا المعادلة 11 - 54.

وبالرغم من أن طريقتي الحساب هاتين نادراً ما تعطيان قياً متماثلة لنسبة الانتقائية، فإن مبدأ الحساب هو ذاته، والقيم المحسوبة قابلة للمقارنة.

3 - طريقة مضاهاة الكُمون: Matched Potential Method لا تملو هذه الطريقة أن تكون محض تغيير اختياري لطريقة التناخل للمثبت. إذ يمكن لقيم نسب الانتقائية العددية أن تتغير بتغير شروط المحلول، كالدراكيز النسبية للأيونات مثلاً. وتسمح طريقة مضاهاة الكُمون للمحلل بالحصول على قيمة اختبارية في الشروط العملية للتحليل. لنفرض أننا بصدد معرفة تناخل أيون الصوديوم النسي في الدم أثناء قياس أيون الليثيوم (تقريباً 1 mM) في اللصل. يُحدّد كمون مرجعي من أجل 140 mM من الصوديوم (التركيز في اللصل)، ثم يقاس كمون عول من 140 mM من كلور الصوديوم المحتوي على 1 mM من الليثيوم. تتكون زيادة الكُمون عائدة لليثيوم. وأخيراً نقاس تراكيز متزايدة من كلور الصوديوم

تعطي هذه الطريقة التجريبية استجابات الأيونات النسبية في شروط المحلول التجريبية. ولا يؤخذ حصة الأيون بالحساب.

لمعرفة التركيز الإضافي من الصوديوم للوافق لاستجابة 1mM من الليثيوم. تعطي نسبة (1mM) Li^+ إلى زيادة من Na^+ نسبة الانتقائية التجريبية. فإذا أعطت مثلاً Na^+ 240 mM (زيادة قدرها 100 mM) الاستجابة نفسها، عندئذ تكون نسبة الانتقائية هي 1.0×10^{-2} (100 مرة أكثر انتقائية لليثيوم).

استعمال الألكروودات الانتقائية الأيون: Use of Ion - Selective Electrodes

تخضع الألكروودات الانتقائية الأيون إلى مجموعة الصحة ذاتها

تتصف معظم الألكروودات الانتقائية الأيون، كما هو الحال في الكروودات الـ pH الزجاجية، بمقاومة عالية. لذا ينبغي استعمال الكروومتر أو مقياس pH لإجراء القياسات.

ويستخدم عادة مقياس pH ذو تدريج موسع. ومن الضروري عادة القيام بقياس البدء بمعاملحة الإلكترودات الانتقائية الأيون بنقطة في محلول الأيون المراد تعيينه.

التي تصادف في الكورودات الـ
pH من أجل 2 = صضاعف
الاضطراب لكل ميلي فولط واحد.

وتطبق هنا المشاكل وعنودية الصحة ذاتها التي نوقشت في الـ pH والقياسات الكمونية المباشرة الأخرى. ويتم عادة تحضير منحني تعيير بين الكمون وبين لـح الفعالية. وإذا كان المطلوب قياس التراكيز عندئذٍ نلجأ إلى طريقة تثبيت قوة التأين الموصوفة سابقاً (المعادلة 11 - 34). مثلاً يعين تركيز أيون الكالسيوم الحر في المصل بتحديد العينات والمحاليل المعايرة بمحلول 0.15 M NaCl ولا يقيس سوى الكالسيوم الحر وليس الجزء المعقد.

تقيس الالكورودات الانتقائية
الأيون فقط الأيون الحر.

وقد قُدر معامل فعالية أيون الصوديوم في المصل البشري المادي، باستخدام الإلكترودات الانتقائية الأيون، فكان مساوياً 0.001 ± 0.0780 ، وكان في ماء المصل مساوياً 0.747 (يحتوي للمصل على حوالي 98 ٪ من الماء حجباً). وتستخدم عادة معاليل معايرة من كلور البوتاسيوم وكلور الصوديوم لتعير الإلكترودات في تعيير البوتاسيوم والصوديوم في المصل. ويمكن تحضير معاليل بتركيز 1.0 و 10.0 و 100.0 ميلي مول/ل بفعاليات تساوي 0.985 و 9.03 و 77.8 ميلي مول/ل من أجل أيون الصوديوم في محلول كلور الصوديوم النقي، وبفعاليات تساوي 0.985 و 9.02 و 77.0 ميلي مول/ل من أجل أيون البوتاسيوم في محلول كلور البوتاسيوم النقي.

وتكون استجابة الإلكترودات الانتقائية الأيون عادة بطيئة، ولابد من مرور وقت لا يستهان به قبل الوصول إلى قراءة توازنية. وتصبح الاستجابة أكثر بطئاً مع تناقص التركيز. ولكن بعض الإلكترودات تستجيب بسرعة كافية بحيث يمكن أن تستعمل لمراقبة سرعات التفاعل.

يمكن تلخيص بعض محاسن ومساوئ الإلكترودات الانتقائية الأيون وبعض المخاطر والمحدوديات في استعمالها كالتالي:

- 1 - إنها تقيس الفعاليات أكثر منها التراكيز. وهذه ميزة فريدة، ولكن يجب استعمال عامل للحصول على التراكيز من القياسات. كما أنها عرضة للتداخلات من تأثيرات قوة التأين.
- 2 - إنها تقيس الأيونات "الحرّة" (أي القسم غير المرتبط مع المواد الأخرى) ويمكن للتفاعل الكيميائي أن يحصل نتيجة للتعقيد أو "البرتة" وما شابه ذلك.
- 3 - إنها ليست نوعية وهي لا تعمل عن أنها أكثر انتقائية تجاه أيون محدد، وبالتالي فهي عرضة للتداخل من قبل الأيونات الأخرى. وهي تستجيب لأيونات الهيدروجين ولذلك فهي محدودة بالـ pH.
- 4 - تعمل في المحاليل المعكرة واللؤلؤة حيث تفشل طرق القياس الضوئي.
- 5 - استجابتها لوغاريتمية، مما يؤدي إلى مجال عمل ديناميكي واسع، عادة بين أربع إلى ست مراتب. كذلك تؤدي الاستجابة اللوغاريتمية إلى خطأ ثابت بشكل أساسي، ولكنه كبير نسبياً، وذلك عبر المجال العامل حيث تكون معادلة فرنست قابلة للتطبيق.
- 6 - باستثناء المحاليل الممددة، تكون استجابتها سريعة بعض الشيء، ولا تحتاج إلى أكثر من 1 دقيقة للقياس. وتكون استجابة الإلكترودات سريعة بما يكفي لاستخدامها في مراقبة العمليات التلقائية.
- 7 - تخضع الاستجابة إلى درجة الحرارة من خلال RT/nF .

يعطى لسوغاريم استجابة
الالكورود مجاًل ديناميكيّ متصاعاً
ولكن إلى حد ما على حساب
الصحة.

8 - يمكن جعل أداة القياس قابلة للنقل من أجل الأعمال الحقلية، كما يمكن قياس عينات بحجم صغير (مثلاً 1 مل).

9 - لا تتأثر العينة أو تتعرب بالقياس.

10 - في حين تعمل بعض الالكترودات حتى تركيز $10^{-6} M$ ، فإن كثيراً منها لا يقوم بذلك، والالكترودات ليست أدوات فائقة الحساسية كما في بعض التقنيات الأخرى التي قد تبلغ حساسياتها $10^{-9} M$ أو أدنى.

11 - يارم عادة القيام بتصويرها بين الحين والآخر.

12 - هناك عدد محدود من الخائيل الأولية المعيارية للفعالية، كما هي الحال بالنسبة لقياسات الـ pH ، والخائيل المعيارية المستخدمة ليست "موقاة" من حيث الأيون المقيس. وقد تتسبب الشوائب، لا سيما في الخائيل المعيارية المصددة، في إعطاء نتائج خاطئة.

وبالرغم من بعض المخدوبة، فقد أصبحت الالكترودات الانتقائية الأيون مهمة لأن فيها تحقيقاً لبعض أحلام الخليل الكيميائي المحصول على سائر يكون نوعياً بالنسبة للمادة المقاسة، ولذلك لا يحتاج إلى أي تحضير للعينة أو إلى سوائل أخرى.

كيفية وصل الالكترود إلى جهاز قياس الكمون: *Electrode Hookup to Potential Measuring Device*

يوصل في القياسات الكمونية الالكترود المرجع إلى للمأخذ الأسود، أو "الأرضي" في جهاز قياس الكمون، ويوصل الالكترود المشر إلى للمأخذ الأحمر. وهكذا تدل الإشارة (+ أو -) التي تظهر على سلم قراءة الكمون في الجهاز، على القطبية النسبية للالكترود المشر بالنسبة للالكترود المرجع في الخلية. وفي هذه الشروط، بما أن $E_{\text{مرجع}} - E_{\text{مشر}} = E_{\text{خلية}}$ ، يزداد فرق الكمون في الالكترود ISE الكاتيوني في الاتجاه الموجب بزيادة تركيز العينة المحللة (H^+ ، Na^+ ... إلخ)، أما فرق الكمون في الالكترود ISE الأنيوني فسوف يزداد في الاتجاه السالب (Cl^- ، F^- ... إلخ) وذلك بالتوافق مع المعادلات المبينة في هذا الفصل. (ينبغي ملاحظة أنه في مقاييس الـ pH الحديثة، يوصل الالكترود الزجاجي أو الـ ISE إلى المربط العام لأن الالكترودات ذات للمقاومة العالية للالكترود الزجاجي أقل عرضة لالتقاط الضجيج إذا ثبتت قربة من الكمون الأرضي لمنع الطاقة في المقياس. وعلى كل حال فإن الكمون الظاهر على المقياس يكون معكوساً، وبالتالي يحافظ على قراءة الالكترود المشر بالنسبة للالكترود المرجع).

الأسئلة

- 1 - ما هو كمون الاتصال السائل؟ وكمون الاتصال السائل المتقي؟ كيف يمكن جعلهما أصغر؟
- 2 - صف أنواع الالكترودات الانتقائية الأيون المختلفة. ضمن إجابتك بنية الالكترود والفروق بين الأغشية وقوالدها.
- 3 - ما هي نسبة الانتقائية؟ ناقش مغزها وكيف تعين قيمتها؟
- 4 - ناقش محدودية الـ pH في الالكترودات الانتقائية الأيون.
- 5 - ما هو حامل الأيون.
- 6 - ما هو الإثر الناتج؟ ما يمثل 16 - تاج - B إثير؟
- 7 - ما هي معادلة نيكولسكي؟

* تتوافر معايير للفعالية كما في معايير الـ pH من المؤسسة الوطنية للمعايير والفاقة بالنسبة لبعض الأملاح مثل كلوريد الصوديوم.

مسائل:

الكيمياء المعيارية

- 8 - يبلغ الكيمون المعيارى لالكروود Ag/AgBr مقدار 0.073 V. احسب جداء ذوبان بروم الفضة.
9 - تمار عينة من التيسونات محلول من الفضة. يبلغ الكيمون عند نقطة النهاية 0.0202 V بدلالة SCE. احسب الكيمون للمعيارى لـ $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ يبلغ K_{sp} لتيسونات الفضة 1.00×10^{-12} .

الخلايا الغلفانية

- 10 - من أجل كل من التفاعلات التالية، (1) افصل التفاعل إلى مكوناته من أنصاف التفاعل. (2) اكتب صيغة الخلية التي يمكن أن يحصل فيها التفاعل بالاتجاه المكتوب. (3) احسب كيمون الخلية المعيارى. (4) عين قطبية كل من الألكرودين في شروط التفاعل كما هو مكتوب.



- 11 - من أجل الخلايا التالية، اكتب أنصاف التفاعلات الحاصلة لدى كل الكروود وكذلك تفاعل الخلية الكلية، واحسب كيمون الخلية:



لماسات الأكسدة والإرجاع الكيميائية:

- 12 - ماذا ستكون كمونات أنصاف الخلايا التالية في الشروط المعيارية بدلالة الكروود الكالوميل المشيع؟
 $\text{Pt} / \text{V}^{5+}, \text{V}^{2+} \quad (\text{ج}), \text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^- \quad (\text{ب}), \text{Pt} / \text{Br}_2 (\text{aq}), \text{Br}^- \quad (\text{أ})$
13 - ماذا ستكون قيمة الكيمون للملاحظ إذا وصل نصف التفاعل التالي بالكروود كالوميل مشيع؟
(محل الأرقام الفعاليات) $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+} (0.0500 \text{ M}), \text{Fe}^{3+} (0.00200 \text{ M})$
14 - يماير محلول يحتوي على 0.10 M من كل من أيون الكلور واليود محلول 0.10 M من نوات الفضة. (أ) احسب النسبة المئوية لأيون اليود المتبقى متحلاً عندما يبدأ كلور الفضة بالترسيب (ب) احسب كيمون الكروود الفضة بدلالة SCE عندما يبدأ كلور الفضة بالترسيب. وقارن ذلك مع الكيمون النظري للموافق لنقطة نهاية معايرة اليود. (ج) احسب الكيمون لدى نقطة نهاية معايرة الكلور. استخدم الفراكيز في الحسابات.
15 - يكون كيمون الألكروود $\text{Hg} | \text{Hg} - \text{EDTA}, \text{N-EDTA}, \text{N}^{4+}$ تابعاً للمعدن N^{4+} ويمكن أن تبين أنه كالتالي:

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 - \frac{2.303 \text{ RT}}{2F} \log \frac{[\text{HgEDTA}]}{K_f (\text{NEDTA})} - \frac{2.303 \text{ RT}}{2F} \log \frac{a_{\text{NEDTA}}}{a_{\text{HgEDTA}}} - \frac{2.303 \text{ RT}}{2F} \log \frac{1}{a_{\text{N}^{4+}}}$$

- ينبغي أن يكون ثبات N-EDTA أقل من ثبات المركب Hg-EDTA (متطلب شديد الثبات $K = 10^{22}$). ويمكن استعمال الكروود $\text{Hg} | \text{Hg} - \text{EDTA}, \text{N}^{4+}$ المراتبة N^{4+} أثناء المعايرة بالـ EDTA. اشتق المعادلة السابقة مبتدئاً بالكروود $\text{Hg} | \text{Hg}^{2+}$. تمثل هذه الكرووداً من النوع الثالث.

16 - يبلغ كمون الكزود الهيدروجين في محلول حمضي 0.465 V - عندما يقاس بالنسبة لـ SCE كالأكزود مرجع. ماذا ستكون قيمة الكمون عندما يقاس بالنسبة لأكزود كالوميل نظامي (1 M KCl).

القياسات الكميائية للـ pH

17 - (أ) ما هي صحة قياس pH محلول مجهول؟ ما هي العوامل المحددة لذلك؟ ما هي هذه الصحة - احسبها - بدلالة الليلي فوططات للقياس؟ وبدلالة النسبة للتربة للحطاً في فعالية أيون الهيدروجين؟ (ب) ما مقدار الدقة التي يمكن قياس الـ pH بها؟ ما مقدارها بدلالة الليلي فوططات للقياس؟ وبدلالة النسبة للتربة للتغير في فعالية أيون الهيدروجين؟

18 - بلغ كمون الكزود زجاجي، لدى قياسه إزاء SCE في محلول موقتي نظامي ذي 7 = pH، مقدار 0.395 V. احسب pH المحلول المجهول الذي حصل من أجله على قراءات الكمون التالية (بتناقص الكمون مع ازدياد الـ pH).

(أ) 0.467 V

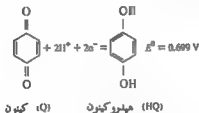
(ب) 0.209 V

(ج) 0.080 V

(د) -0.013 V

19 - احسب كمون الخلية المولقة من الكزود هيدروجين (جو = 1 = P_{H₂}) والأكزود مرجع من الكالوميل المشبع (أ) في محلول 0.0010 M من HCl. (ب) في محلول 0.0010 M من حمض الخل. (ج) في محلول يحتوي على حجمين متساويين من 0.10 M من حمض الخل و 0.10 M من محلات الصوديوم، افرض أن الفعاليات لا تختلف عن الراكيز.

20 - يمكن استعمال الكزود الكوينيرون في تعيين الـ pH كميائاً. يشبع المحلول المراد قياسه بالكوينيرون، وهو عبارة عن مزيج متساو من الكينون (Q) والهيدروكينون (QH₂) ويقاس كمون المحلول باستخدام الكزود بلاتين. إن نصف التفاعل وكمونه المعياري هما كالتالي:



ما هو pH محلول مشبع بالكوينيرون إذا كان كمون الكزود البلاتين في المحلول، مقيساً إزاء الكزود الكالوميل المشبع، يساوي 0.206 V؟ افرض إن كمون الاتصال السائل يساوي الصفر.

قياسات الأكزود الانقيائي الأيون

21 - يمكن، بالاستناد إلى المعادلتين 11 - 44 و 11 - 48، من أجل الأيونات الأحادية الشحنة، تبين أن $\log K_{AB} = (K_B - K_A)/S$. اشتق هذه العلاقة.

22 - يستخدم الكزود انتقائي الأيون لقياس تركيز أيون البوتاسيوم في محلول يحتوي 8.0 x 10⁻³ M من السيزيوم (فعالية). من الجدول 11 - 3 يستحب الأكزود بالنسبة لأي من الأيونين (K_{CS} = 1). فإذا كان الكمون بالنسبة لأكزود مرجع يساوي 18.3 mV - من أجل محلول 5.0 x 10⁻³ M KCl و 20.9 mV + في محلول العينة المجهول، ما هي فعالية K⁺ في العينة؟ افرض أن الاستجابة ترنسية.

23 - يمين تركيز النترات في سائل تصريف صناعي باستخدام الكزود انتقائي الأيون للنترات. تمديد العينات والمحاليل للمعايرة بمقلد 20 ضعفاً محلول K_2SO_4 تركيزه 0.1 M للحفاظ على قوة تأين ثابتة. يعطي محلولان معياريان من النترات تركيزهما 0.0050 M و 0.0100 M القراءتين 108.6 mV و 126.2 mV على التوالي. وتعطي العينة القراءة 119.6 mV، ما هو تركيز النترات في العينة؟

24 - يمين تركيز فوق الكلور في عينة تحتوي على 0.015 M من اليود باستخدام الكزود انتقائي الأيون لفوق الكلور. تمديد العينات والمحاليل للمعايرة بالنسبة 10:1 محلول 0.2 M KCl للحفاظ على قوة التأين ثابتة. أعطى محلول معياري 0.0010 M من $KClO_4$ قراءة قدرها 27.2 mV، ومحلول معياري 0.0100 M من KI قراءة قدرها 32.8 mV. أما محلول العينة فأعطى القراءة 15.5 mV. افترض أن الاستجابة نرسية، وحسب تركيز فوق الكلور في العينة.

25 - يقاس كمون الكزود زجاجي إحساس للكاثيون مقابل SCE. وقد بلغ هذا الكمون 113.0 mV في محلول يحتوي على كلور الصوديوم بفعالية 0.100 M. وبلغ 67.0 mV في محلول كلور البوتاسيوم بالفعالية نفسها. (أ) احسب نسبة الانتقائية لهذا الكزود من أجل البوتاسيوم على الصوديوم باستخدام العلاقة المشتقة في المسألة 21. (ب) ماذا ستكون قيمة الكمون المتوقع في مزيج من كلور الصوديوم ($a = 1.00 \times 10^{-3} M$) والبوتاسيوم ($a = 1.00 \times 10^{-2} M$). افترض أن الاستجابة نرسية.

26 - تيمين نسبة الانتقائية للكزود انتقائي الكاثيون لـ B^+ بالنسبة لـ A^+ بقياس محلولين يحتويان على فعاليات مختلفة للأيونين. حصل على قراءات الكمون التالية: (أ) $2.0 \times 10^{-4} M$ A^+ و $1.00 \times 10^{-3} M$ B^+ ، 237.8 mV. (ب) $4.00 \times 10^{-4} M$ A^+ و $1.00 \times 10^{-3} M$ B^+ ، 248.2 mV. احسب K_{AB} . تبلغ استجابة الكزود 56.7 mV / مرحلة.

27 - يدرج الكزود زجاجي انتقائي الأيون باستخدام طريقة المحلول للفصل من أجل استجابة الصوديوم واستجابة البوتاسيوم. ولخصائص التدرج ميل هو 56.1 mV في المشرة ومنحني الصوديوم أكثر إيجابية من منحني البوتاسيوم بمقدار 175.5 V. فما هو K_{NaK} للكزود؟

28 - تم تقييم تداخل الصوديوم للكزود انتقائي الأيون للبوتاسيوم ذي أسس من الغالينومايسين باستخدام طريقة التداخل المثلث. ويحضر محلول تعيير بوتاسيوم بوجود 140 mM من الصوديوم. يتزاح القسم المستقيم الحاصل من استقراء الجزء الخطي عن المنحني التحريبي بمقدار 19.4 mV في تركيز بوتاسيوم قدره $1.5 \times 10^{-6} M$. فإذا كان الميل الخطي يساوي 57.8 mV في المشرة فما هو K_{NaK} للكزود؟

REDOX AND POTENTIONMETRIC

TITRATIONS

الأكسدة - الإرجاع

والمعايير الكمونية

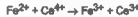
تعد التحاليل الحجمية التي تعتمد على المعايرات بالعوامل المؤكسدة أو المرجعة كبسوة الفائلة في كثير من القياسات التحليلية. ويمكن إجراؤها إما باستعمال المشعرات البصرية أو بقياس الكمون بواسطة الكروود مشعر ملائم وإنشاء منحني معايرة كمونية. وسنقوم في هذا الفصل بنقاش منحنيات المعايرة بالأكسدة - الإرجاع للمستندة إلى كمونات أنصاف التفاعل مع وصف لعمليات معايرة ممثلة لهذا النمط من التفاعلات مع الإجراءات الضرورية للحصول على العنصر المطلوب تعينه في العينة في حالة الأكسدة الصحيحة المناسبة للمعايرة. كما نورد وضعا للكيفية التي تنشأ فيها منحنيات المعايرة الكمونية بما في ذلك منحنيات المعايرة التفاضلية ومنحنيات غران. وفي البدء نقوم بمراجعة موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع، لأن التفاعلات للموازنة هي شرط لإجراء الحسابات الحجمية.

12 - 1 موازنة تفاعلات الأكسدة - الإرجاع: Balancing Reduction - Oxidation Reactions

تطلب حسابات التحليل الحجمي معرفة التفاعل الموزون. لذلك نسوق فيما يلي مراجعة عامة عن موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

نستخدم طرق متنوعة لموازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وسوف نلجأ لاستعمال "طريقة نصف التفاعل". ففي

هذه الطريقة يقسم التفاعل إلى جزأين: الجزء للمؤكسد والجزء للمرجع. ويقوم في كل تفاعل أكسدة - إرجاع عامل مؤكسد بالتفاعل مع عامل مرجع. ويرجع العامل للمؤكسد في التفاعل بينما يتأكسد العامل المرجع. وبشكل كل منهما نصف تفاعل، حيث يمكن ثمرة التفاعل إلى نصفي التفاعلين هذين. وهكذا في التفاعل:



Fe^{2+} هو العامل المرجع و Ce^{4+} هو العامل للمؤكسد. نصفا التفاعلين للمقابلان هما:



ولموازنة تفاعل الأكسدة - الإرجاع، يوازن في البدء كل من نصفي التفاعل. وينبغي أن لا يكون هناك ربح أو خسارة في الإلكترونات في محصلة التفاعل، وهكذا يضرب أحد نصفي التفاعل أو كلاهما بعامل (أو عوامل) مناسب، بحيث تحذف الإلكترونات عند جمع نصفي التفاعلين معاً. الخطوة الأخيرة هي جمع التفاعلين الناتجين.

ويمكن موازنة أنصاف التفاعلات بطرق عدة. وسنقدم وصفاً للطريقتين تتضمن الأولى تعيين التغير في حالة (حالات) الأكسدة للأنواع التي تتأكسد أو تُرجع، أي تغير الإلكترونات. أما الطريقة الأخرى فلا تحتاج إلى معرفة حالات الأكسدة للضمنة. وقد قمنا بتطبيق الطريقتين على الأمثلة ذاتها للمقارنة. ولخيار بين الطريقتين معزوك للقارئ.

الموازنة باستخدام تغير الإلكترونات: Balancing Using the Electron Change

القواعد المتبعة في موازنة أنصاف التفاعلات وفق هذه الطريقة هي كالتالي:

1 - وازن عدد ذرات المادة التي تُرجع أو تتأكسد. يكتب نصف التفاعل في الاتجاه الذي يحصل وفقه في التفاعل الإجمالي.

2 - عين تغير الإلكترونات لتتبع التفاعل، ملاحظة التغير في حالة الأكسدة في كل ذرة ثم اضرب ذلك بعدد الذرات التي أرجعت أو تتأكسد. أضف الإلكترونات

إلى الطرف الأيسر لتتبع التفاعل إذا كان إيجاباً وإلى الطرف الأيمن إذا كان أكسدة.

3 - وازن الشحن، بما في ذلك الإلكترونات بالإضافة للبروتونات إذا كان التفاعل يجري في وسط قلوي. وأيونات الهيدروكسيل إذا كان يجري في وسط قلوي.

4 - وازن الأوكسجينات والهيدروجينات بإضافة جزيئات الماء إلى الطرف المناسب لتتبع التفاعل.

وإذا لم تكن شروط الحموضة محددة، يمكن استنتاجها من الأنواع الكيميائية الموجودة في التفاعل (مثلاً NH_4^+ مقابل NH_4^+).

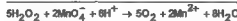
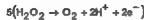
انتبه إلى الكميته لدى إضافة H^+ أو OH^- . إذا تضمن التفاعل NH_4^+ فهو قلوي، أما إذا تضمن NH_4^+ فهو حمضي. لا يوجد Fe^{3+} في الوسط القلوي، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ توجد في الوسط الحمضي، أما CrO_4^{2-} توجد في الوسط القلوي، وهكذا.

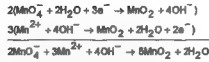
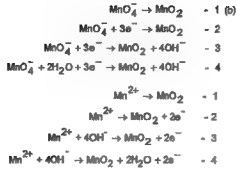
مثال (12-1): أكمل ووازن التفاعلات التالية:



الحل:

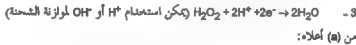
(a) باتباع الخطوات السابقة:





يمكن لتفاعل ما أن يتأكسد وأن
يرجع في الوقت ذاته

(c) يتأكسد H_2O_2 (إلى O_2) ويرجع إلى H_2O في آن واحد معاً، وذلك في تفاعل
تفاوت (disproportionation):



من (c) أعلاه:



الموازنة دون معرفة حالات الأكسدة: Balancing Without Knowledge of Oxidation States

تلخص قواعد موازنة نصف تفاعل ما بهذه الطريقة كالتالي:

- 1 - وازن عدد ذرات المادة للرجعة أو للأكسدة. أدخل الذرات الأخرى التي قد تدخل في التفاعل دون أن تنخفض للأكسدة أو الإرجاع (باستثناء الهيدروجين أو الأكسجين). يكتب نصف التفاعل بالاتجاه الذي يحصل فيه فعلاً في التفاعل الإجمالي.

2 - وازن الأوكسجينات في نصف التفاعل بإضافة العدد اللازم من H_2O إلى الطرف المناسب.

3 - وازن الهيدروجينات في نصف التفاعل بإضافة العدد الصحيح من البروتونات (H^+) إلى الطرف المناسب. وإذا كان المحلول قلويًا يضاف العدد المناسب من أيونات الهيدروكسيل (OH^-) إلى كل من طرفي نصف التفاعل لتعديل البروتونات للمضافة قبلًا (يتحول كل بروتون H^+ إلى جزيء ماء H_2O ، أضف أو احذف جزيئات الماء الجديدة وفق ما هو موجود منها سابقًا).

4 - وازن الشحن بإضافة العدد الصحيح من الإلكترونات (e^-) على الطرف المناسب

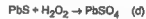
تختلف الإلكترونات في هذه الطريقة في الشهية.

من نصف التفاعل.

وعندما تكون الحموضة غير محددة، فيمكن استنتاجها من الأنواع الكيميائية الموجودة في التفاعل (مثلًا NH_4^+ إزاء (NH_4^+)).

بعد موازنة نصفَي التفاعل وضرب كل منهما بالمثل المناسب يجمعان في معادلة واحدة. تحذف جميع المواد المتماثلة التي تقع على كل من طرفي المعادلة الناتجة، مثل البروتونات وأيونات الهيدروكسيل وجزيئات الماء والإلكترونات وغيرها.

مثال (12 - 2): أكمل ووازن المعادلات التالية:

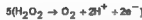
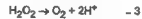


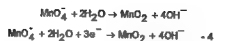
الحل:

(a) إتباع القواعد السابقة



2 - الأوكسجينات موازنة





(c) يتأكسد H_2O_2 إلى O_2 ويرجع (H_2O) ، يتفاعل تفاوت



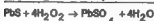
من (a) أعلاه:



(d) يتأكسد S^{2-} إلى SO_4^{2-} ، ويرجع H_2O إلى H_2O_2



من (c) أعلاه:



12 - حساب ثابت توازن تفاعل:

Calculation of The equilibrium Constant of A Reaction

قبل أن نمضي في تقاس منحنيات للمعايرة التي تستند إلى كمونات الأكسدة والإرجاع، لا بد لنا من معرفة كيفية حساب ثوابت توازن هذه التفاعلات من كمونات أنصاف التفاعل. يستخدم ثابت توازن التفاعل في حساب الجرايز الستروانية عند نقطة التكافؤ، وذلك ليحسب منه كمون نقطة التكافؤ. ونظراً لأن كمون الجالية يساوي الصفر عند

لدينا عدد نقطة التكافؤ تراكم
مجهولة ينبغي حسابها من K_{eq}
وضع ذلك بمساواة مساواني
نرست لتعطي التفاعل، وتصبح
حدود التراكيز لإعطاء صيغة
 K_{eq} ، لم نحل من أجل K_{eq} من
 ΔE^0 .

التوازن، فإن الفرق بين كموني نصف الخلية يساوي الصفر (أو أن الكمونين متساويان)، وأن معادلة نرنست لنصف التفاعل الأول تساوي معادلة نرنست للنصف الثاني. وعند الجمع بين المعادلتين يكون الحد اللوغاريتمي هو نفسه لغ صيغة ثابت التوازن للتفاعل (انظر للمعادلة 10 - 20 في الفصل 10)، الأسر الذي يسمح بحساب القيمة العددية لثابت التوازن. يتجم كل ذلك عن العلاقة بين الطاقة الحرة وثابت توازن التفاعل. نحصل من المعادلتين $\Delta G^0 = -nFE^0$ و $\Delta G^0 = -RT \ln K$ (الفصل 4) على:

$$-RT \ln K = -nFE^0 \quad (12 - 1)$$

أو

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

وتكون ΔG^0 سالبة من أجل التفاعل التلقائي وبالتالي E^0 موجبة.

مثال (12 - 3) احسب باستخدام نصف تفاعل السيريوم، الكمون (إزاء NHE) لدى إضافة 5 مل من محلول Ce^{4+} تركيزه 0.10 M إلى 5.0 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.30 M. قارن مع المثال 10 - 4.

الحل:

هذه هي المسألة في المثال 10 - 4 عندما استعملنا نصف تفاعل الحديد لحساب الكمون حيث كان كل من $[Fe^{2+}]$ و $[Fe^{3+}]$ معلومين. تبدأ هنا مقدار من K يساوي ميلي مول $Fe^{2+} \times 5.0 = 1.5 \times 0.30$ ، ونضيف $0.5 \times 0.10 = 0.5$ ميلي مول من Ce^{4+} ، لتشكل 0.50 ميلي مول من كل من Fe^{3+} و Ce^{3+} ويبقى مقدار 1.0 ميلي مول من Fe^{2+} :



$$1.0 \times x \quad x \quad 0.50 \quad 0.50 \times$$

جميع الأرقام مقطرة بالميلي مول. نعين x لتتمكن من استعمال نصف تفاعل السيريوم. تتميز x بعد معرفة ثابت التوازن الذي نحصل عليه بمساواة كموني نصفي التفاعل. لدينا من أجل زوجي السيريوم ما يلي:



$$E = 1.01 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

ومنه:

$$1.16 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 0.771 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$0.84 = 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]} = 0.059 \log K_{eq}$$

يساوي كمونا نصفي التفاعل عند التوازن.	$\frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]} = 10^{0.84 / 0.059} = 10^{14.2} = 1.6 \times 10^{14} = K_{eq}$
---------------------------------------	---

تجدر الملاحظة ان قيمة K_{eq} تدل على أن التفاعل يقع بعيداً إلى اليمين عند التوازن. وبما أن المحسوم قابلة للحذف،

فيمكن استخدام الليلي مولات بدلاً من الليلي مولات/ليلي ليرات:

$$[\text{Ce}^{3+}] = 0.50 - x \approx 0.50 \text{ ميلي مول}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = x \text{ ميلي مول}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.50 - x \approx 0.50 \text{ ميلي مول}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 + x \approx 1.0 \text{ ميلي مول}$$

لذلك:

$$\frac{(0.50 \text{ ميلي مول})(0.50 \text{ ميلي مول})}{(1.0 \text{ ميلي مول})(1.0 \text{ ميلي مول})} = 1.8 \times 10^{-14}$$

$$x = 1.8 \times 10^{-15} \text{ M} (= 1.8 \times 10^{-15} \text{ ميلي مول})$$

وهكذا يظهر لنا كم هو صغير تركيز السيريوم $[\text{Ce}^{4+}]$. ولكنه مع ذلك محدود، ويمكن معرفة تركيزه حساب الكمون

من معادلة نرنست:

$$E = 1.51 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = 1.51 - 0.059 \log \frac{(0.50 \text{ ميلي مول})}{(1.0 \times 10^{-15} \text{ ميلي مول})}$$

$$= 0.76 \text{ V}$$

وهو قريب من القيمة 0.753 V المحسوبة في المثال 10 - 4

يلو جلياً أن الأسهل إجراء الحسابات باستخدام نصف التفاعل الذي تتوافر عنه معطيات أكثر، ومع ذلك لا بد من حساب كمون نصف التفاعل في سياق الحساب باستخدام نصف التفاعل الآخر. توضح الحسابات أن تراكيز جميع

الأنواع في محلول للزيج عند التوازن تكون بحيث يتساوى كمونا نصفي التفاعل. ويلاحظ أن الكمون سيكون قريباً من الكمون للمحاري (E^0) لنصف التفاعل الذي يكون التفاعل فيه بمقلد زائد، وهو في هذه الحالة Fe^{2+} .

ونذكر هنا، أنه لا يشترط للمساواة بين معادلي نرنست تساوي n في نصفي التفاعل. ومع ذلك يستحسن تعديل نصفي التفاعل إلى n واحدة قبل للمساواة بين للمعادلتين.

وعندما تكون التفاعلات بمقادير ستوكيومترية، عند نقطة التكافؤ مثلاً، فإن التراكيز التوازنية للأنواع تكون معلومة في أي من نصفي التفاعل، ولا بد من اللجوء إلى أسلوب حساب مشابه لما في المثال 12 - 3.

مثال (12 - 4): احسب كمون المحلول الناتج عن تفاعل 10 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.20 M مع محلول Ce^{4+} تركيزه 0.20 M.

الحل:

تتحول التفاعلات تقريباً بالكامل إلى ما يكافئها من Fe^{3+} و Ce^{3+} بتركيز 0.10 M لكل منهما (بإهمال التفاعل العكسي الضئيل).



$$x \quad x \quad 0.1-x \quad 0.1-x$$

حيث x مثل التركيز المولي لـ Fe^{2+} و Ce^{4+} ، ويمكن لحساب الكمون اتباع أسلوب المثال 12 - 3 بحساب x ثم التعويض في معادلة نرنست لأي من نصفي التفاعل.

أما الأسلوب الآخر فهو كالتالي:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{n_{\text{Fe}}} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}; \quad n_{\text{Fe}}E = n_{\text{Fe}}E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log \frac{x}{0.10 \text{ ميلي مول/ل}} \\ E = E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^0 - \frac{0.059}{n_{\text{Ce}}} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}; \quad n_{\text{Ce}}E = n_{\text{Ce}}E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^0 - 0.059 \log \frac{0.10 \text{ ميلي مول/ل}}{x \text{ ميلي مول/ل}}$$

وبلاحظ أن معادلتين ترنسست لكلا التعيين مكتوبتان على شكل إرجاع، بالرغم من أن تفاعل أحد الأنواع هنا هو أكسدة وليس إرجاعاً. تجمع هاتان المعادلتان معاً وبحسب E، كمون كل من نصفي التفاعل، وبالتالي كمون المحلول المتوازن:

$$n_{\text{Fe}}E + n_{\text{Ce}}E = n_{\text{Fe}}E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + n_{\text{Ce}}E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^0 - 0.059 \log \frac{x}{0.10 \text{ ميلي مول/ل}} - 0.059 \log \frac{0.10 \text{ ميلي مول/ل}}{x} \\ E = \frac{n_{\text{Fe}}E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + n_{\text{Ce}}E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^0}{n_{\text{Fe}} + n_{\text{Ce}}} = \frac{(1) 0.77 + (1) 1.61}{1+1} = 1.19 \text{ V}$$

استخدم هذه المعادلة لحساب
كمون نقطة التكافؤ خريطة عدم
وجود أنواع معقدة اللترات أو
تعلق بالبروتون. انظر المسألة 11
بشان هذه الحالات.

ويمكن تعميم هذه النتيجة لحساب E، عند وجود التفاعلات بمقادير مستقيمة،
(E) عند نقطة التكافؤ في المعايرة بالمعادلة:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} \quad (2-12)$$

حيث n_1 و n_2 قيمتا n والكمون للمعاري لأحد نصفي التفاعل و E_1^0 و E_2^0 قيمتهما للتفاعل الآخر. وهكذا نرى أن E هي متوسط قيمتي E^0 لنصفي التفاعل. وفي المثال السابق كان المتوسط بسيطاً لأن n تساوي الواحد في كل من نصفي التفاعل.

لا تطبق هذه المعادلة سوى في التفاعلات التي لا تحتوي على أنواع متعددة اللترات (مثل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) والتي ليس فيها اعتماد على أيون الهيدروجين (أو عندما pH تساوي الصفر). إذ تتضمن المعادلة في هذه الحالة حدوداً إضافية تتعلق بالـ pH والركيز (المسألة 11). ويمكن تطبيقها إذا كانت الكمونات المستعملة هي الكمونات الصيفية، وذلك من أجل شروط محددة من الحموضة (انظر الفصل 10).

12 - 3 منحنيات المعايرة: Titration Curves

تعتمد في وصف منحنيات معايرات الأكسدة والإرجاع على فهمنا لتوازنات الأكسدة والإرجاع. فاشكال هذه المنحنيات يمكن استقراؤها من E^0 لنصفي تفاعل كل من المعاري والمادة المحللة. وتغير الكمون في المرور من أحد طرفي نقطة التكافؤ إلى الطرف الآخر يساوي تقريباً الفرق بين قيمتي E^0 ، أي أن الكمون يتغارب قيمة E^0 لنصف تفاعل العينة (المادة المحللة) قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ، ويقارب من كمون نصف تفاعل المعاري بعد.

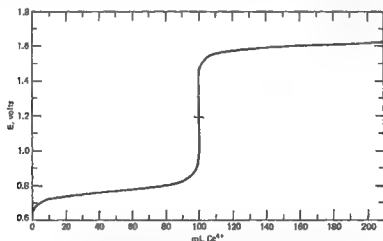
يساوي ΔE^0 الكمون عند نقطة
النهاية تقريباً ΔE^0 نصفي تفاعل
التفاعل والمعاري.

نقطة التكافؤ. لنعتبر معايرة 100 مل من Fe^{2+} تركيزه 0.1 M بمحلول 0.1 M من Ce^{4+} في 1 M من HNO_3 .

بما أن كل ميلي مول من Ce^{4+} يؤكسد ميلي مول من Fe^{2+} لذا تقع نقطة النهاية عند إضافة 100 مل. وبين الشكل 12 - 1 منحنى المعايرة، الذي لا يبدو أن يكون سوى المنحني المرسوم بين كمون محلول المعايرة إزاء NHE، الذي اصطلاح على أن كمونه صفر. ولقد رأينا في الفصل 14 أن بالإمكان قياس فرق الكمون بين نصفى خلية الأكسدة والإرجاع بواسطة الكروود حامل كاثلايتين في خلية كتلك الموضحة في الشكل 10 - 1. يعني الالكترود المغمور في المحلول المعاير أو الاختياري "الالكترود المشع" والآخر "الالكترود المرجع" الذي يبقى كمونه ثابتاً. ولذلك سيقدر كمون الالكترود المشع بالنسبة للالكترود المرجع كما هو مبين في الشكل 12 - 1. يرسم هنا الكمون إزاء NHE بدلالة حجم كاشف

المعايرة، بشكل مشابه لرسم pH المحلول بدلالة حجم الكاشف في معايرة حمض الكون طيلة المعايرة. أساساً أو رسم pH بدلالة حجم الكاشف في معايرات الترسيب أو التعقيد.

والذي يتغير مع التركيز في معايرات الأكسدة والإرجاع، هو الكمون أكثر منه الـ pH. ففي بدء المعايرة، ليس لدينا سوى محلول Fe^{2+} ، لذا لا يكون بمكنتنا حساب الكمون. وحالما تضاف النقطة الأولى من محلول المعايرة، يتحول مقدار معلوم من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} وبالتالي تعرف النسبة $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$. وهكذا يمكن حساب الكمون من معادلة نرنست هذين الزوجين. وسوف يكون هذا الكمون بجوار قيمة E^0 لهذين الزوجين (القيمة) قبل الوصول إلى نقطة النهاية. وبما أن $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$ تساوي الواحد في منتصف المعايرة و $\log 1 = 0$ ، فإن الكمون يساوي E^0 عند هذه النقطة من المعايرة. ولا يصح هنا إلا إذا كان نصف التفاعل متناظراً. ففي نصف التفاعل $2\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}$ ، يكون $[e^-]$ ضعف $[e^-]$ في



الشكل 12 - 1 منحنى معايرة 100 مل من 0.1 M من Fe^{2+} بمحلول 0.1 M من Ce^{4+} .

منتصف المعايرة. وتكون قيمة النسبة $4 = (2)^2/(1) = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$ ، لذا يكون الكمون أصغر من E^0 بمقدار $\log 4 - 0.059/2$ أي بمقدار -0.018 V.

تسود عند نقطة تكافؤ المعايرة التي نحن بصددها الشروط التالية:



حيث يمثل C تركيز Fe^{3+} ، وهو معلوم لأن جميع Fe^{2+} يتحول إلى Fe^{3+} (x مهملة بالمقارنة مع C). نواجه الآن مجهولاً في كلا نصفى التفاعل، لذا ينبغي أن نعين قيمة x بالمساواة بين معادلي نرنست، كما في المثال 12 - 3. يمكن

بمعدل حساب الكون من أي من نصفي التفاعل. أو يمكن بطريقة أخرى، استخدام المعادلة 12 - 2 لأن هذا التفاعل متناظر.

أما بعد نقطة التكافؤ فلدينا زيادة من Ce^{4+} ومقدار يجهول من Fe^{2+} . ونظراً لتوافر معلومات أكثر عن نصف التفاعل $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ، فمن الأسهل حساب الكون من معادلة ترنس هذين الزوجين ويلاحظ هنا، مع وجود زيادة من المعايير أن الكون يقع بالقرب من E^0 للمعايير. وعند بلوغ نسبة 200% من المعايرة، تصبح $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}] = 1$ وتكون E هي E^0 لزوجي السوريم.

تحتاج نقطة النهاية كي تكون حادة إلى 0.2 فولت تكون حادة إلى 0.2 V

يوضح المثال التالي أن مقدار انقطاع نقطة النهاية يتعلق مباشرة بالفرق بين قيمتي E^0 لنصفي تفاعل المعايرة والمعاير. وبشروط أن يكون الفرق 0.2 V - على الأقل لتكون نقطة النهاية حادة.

لقد بينا في الشكل 12 - 1 نقطة التكافؤ لهذه المعايرة. ونظراً لأن التفاعل متناظر فإن نقطة التكافؤ (نقطة التواء المنحني - النقطة الأكثر انحداراً) تقع عند نقطة منتصف الجزء الصاعد من المنحني. أما في المعايرات اللامتناظرة فسوف تتزاح نقطة الانزياح عن نقطة المنتصف. ففي معايرة $\text{Fe}^{2+} - \text{MnO}_4^-$ يقع الجزء الأكثر انحداراً قريباً من قمة الانقطاع، وذلك لأن استهلاك التفاعل للبروتونات يجعله لا متناظراً.

مثال (12 - 8): احسب الكون كتاب لحجم المعاير في معايرة 100 مل من 0.100 M من Fe^{2+} لدى إضافة 10 و 50 و 100 و 200 مل من محلول سوريم Ce^{4+} تركيزه 0.10 M.

الحل:

تفاعل المعايرة هو



10.0 مل: ميلي مول 1.00 = مل 10.0 × 0.100 M = ميلي مول Ce^{4+} مضاف

ميلي مول Fe^{3+} متشكل = ميلي مول 1.00 - ميلي مول Fe^{2+} متفاعل

ميلي مول Fe^{3+} 9.0 = ميلي مول 1.00 - مل 100 × 0.10 M = ميلي مول Fe^{2+} باقي

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{100}{1.00} = 0.715 \text{ V}$$

60 مل: يتحول نصف كمية Fe^{2+} إلى Fe^{3+} (5.0 ميلي لكل منهما)

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{5.00}{5.00} = 0.771 \text{ V}$$

100.0 مل: 10.0 - x = ميلي مول Fe^{3+}

x = ميلي مول Fe^{2+}

10.0 - x = ميلي مول Ce^{3+}

x = ميلي مول Ce^{4+}

نحل من أجل x. وبما أن حساباتنا تجري عند الوصول إلى التوازن بين نصفي التفاعل، فإن معادلتنا ترنس متساويتان:

$$0.711 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1.61 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$-0.84 = -0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]} = -0.059 \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = 1.7 \times 10^{14}$$

ويعوض K_{eq} والحل من أجل x (نستخدم لليالي مولات، لأن المحسوم مختلف) نجد أن:

$$\frac{(10.0)}{(x)} \frac{(10.0)}{(x)} = 1.7 \times 10^{14}$$

$$x = 7.7 \times 10^{-7} \text{ Fe}^{2+} = \text{ميلي مول } \text{Ce}^{4+}$$

نستخدم أبداً من نصفي التفاعل لحساب الكمون:

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{7.7 \times 10^{-7}}{10.0} = 1.19 \text{ V}$$

قارن هذه القيمة مع الكمون المحسوب في المثال 12 - 4. حاول حساب هذا الكمون باستخدام معادلة نرنست لـ $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. لاحظ أن هذا الكمون يقع في المنتصف بين قيمتي E° الايتين.

200 مل: لدينا 100 مل زيادة من للعاير (Ce^{4+})، ومن الأسهل في هذه الحالة استعمال نصف التفاعل $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

$$\text{Ce}^{3+} = 10.0 - x = 10.0 \text{ ميلي مول}$$

$$\text{Ce}^{4+} = 10.0 \text{ ميلي مول} + x = 0.10 \text{ M} \times 100 \text{ مل} = 10.0 \text{ ميلي مول}$$

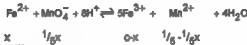
$$E = 1.61 - 0.059 \log \frac{10.0}{10.0} = 1.61 \text{ V}$$

كان بإمكاننا حساب هذا الكمون باستخدام نصف التفاعل $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ، وذلك بحساب x ($[\text{Fe}^{2+}]$) من K_{eq} كما مر سابقاً.

أما في التفاعلات الالامتافرة، فينبغي تتبع أثر النسبة التي تتفاعل وفقها المركبات الكيميائية. كذلك ينبغي حساب تغير $[H^+]$ في حالة استهلاك أو إنتاج البروتونات أثناء التفاعل.

مثال (12 - 8): احسب مقدار الكمون في نقطة التكافؤ في معايرة 100 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.100 M، بمحلول حمض 100 مل من MnO_4^- تركيزه 0.0200 M وذلك بوجود 0.500 M من H_2SO_4 .

الحل:



$$x \quad 1/5x \quad 0-x \quad 1/5-1/5x$$

$$\text{Fe}^{3+} = 0.100 \text{ M} \times 100 \text{ مل} - x = 10.0 \text{ ميلي مول}$$

$$\text{Fe}^{2+} = x \text{ ميلي مول}$$

$$\text{Mn}^{2+} = 1/5 (10.0) - 1/5 x = 2.00$$

$$\text{MnO}_4^- = 1/5 x \text{ ميلي مول}$$

تابع أثر الليالي مولات والنسبة التي تتفاعل بوجهها البركات. يتفاعل مول واحد من Fe^{2+} مع 1/5 مول من MnO_4^- .

نحل من أجل x بالمساواة بين معادلي نرنست الايتين (هما متساويان لأننا في وضع التوازن). نضرب نصف التفاعل

يكون البروتون الثاني في محلول 0.5 M من H_2SO_4 متفككاً بنسبة لا تتجاوز 2 % (احسب من ثابت التأيين وانظر النتيجة)، ولكننا نفترض للسهولة، أنه كامل التأيين ليمطي H^+ بتركيز 1 M.

5 جمل الإلكترونات متساوية:

$$0.771 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

$$-0.74 = -\frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8} = -\frac{0.059}{5} \log K_{\text{eq}}$$

$$K_{\text{eq}} = 5.0 \times 10^{62}$$

بأننا 100 ميلي مول من H^+ ، استهلكنا 8 ميلي مول لكل 5 ميلي مول من Fe^{2+} المتفاعلة (ميلي مول

16.0 = $8/5 \times 10.0$). لذلك يتخلف 84 ميلي مول من H^+ في 200 مل، أو 0.42M. يجب حساب تركيز H^+ بعد التفاعل.

$$\frac{(2.00) (10.0)^5}{(\frac{1}{5}x)^5 (0.42)^8} = 5.0 \times 10^{62}$$

$$x = 1.1 \times 10^{-9} \quad \text{Fe}^{2+} \text{ ميلي مول من } \text{MnO}_4^- \text{ ؛ ميلي مول من } \text{Fe}^{2+} = 1/5 (1.1 \times 10^{-9})$$

$$= 2.2 \times 10^{-10}$$

استعمل أياً من نصفي التفاعل لحساب الكمون:

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{1.1 \times 10^{-9}}{5.0} = 1.35 \text{ V}$$

تساوي E° للزوج $\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-$ مقدار 1.5 V. ملاحظ أن التحول الذي يقع في المنتصف بين قيمتي E° هو 1.41 V. لذلك تقع نقطة التكافؤ (نقطة الانقراض) لهذا التفاعل للامتزاز أقرب إلى زوجي المعيار ومنحنى المعايرة لا تتأثر.

12 - 4 تعيين نقطة النهاية: Detection of the End Point

تعيين نقطة النهاية بقياس الكمون بالكروود مشعر (الفصل 11) بالنسبة إلى الكروود مرجع ورسم هذا الكمون بدلالة حجم المعيار. وقد يكون أكثر ملاءمة، كما في للمعايرات الأخرى، استعمال مشعر بصري وهناك ثلاث طرائق مستعملة مع للمشعرات البصرية.

الإشارة الذاتي: Self-indication

إذا كان المعيار شديد اللون، فيمكن بالاعتماد على لونه تعيين نقطة نهاية المعايرة. فمثلاً يكون لون محلول من 0.02 M بيرمنغنات البوتاسيوم بنفسجياً غامقاً، ويكون محلوله الممدد زهرياً، أما المحلول الناتج عن إرجاعها إلى Mn^{2+} فيكون عديم اللون تقريباً. وعند المعايرة بالمومنتات، يلاحظ زوال لون MnO_4^- البنفسجي أثناء المعايرة بها فور إضافتها وذلك لأنها ترجع إلى Mn^{2+} العديم اللون. وحال انتهاء المعايرة تكسب القطرة الضئيلة من MnO_4^- الزائدة المحلول لوناً زهرياً مما يدل على انتهاء التفاعل. ومن الواضح أن نقطة النهاية لا تقع عند نقطة التكافؤ ولكن بعدها بمجزء صغير من القطرة، وبخط صغير يمكن تصحيحه بإجراء معايرة مماثلة لمحلول شاهد أو يمكن أن تؤخذ بالحسبان أثناء التعيير.

مشعر النشاء: Starch Indicator

يستخدم هذا المشعر في المعايرات المتضمنة اليود. فالنشاء يشكل معقداً حسن التباين مع I_2 ذا لون أزرق غامق، نتيجة

تفاعل شديد الحساسية مع أثر من اليود مهما كان ضئيلاً. ولدى معايرة المركبات المرجعة باليود يبقى المحلول عديم اللون حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ، إذ تؤدي بعدها إضافة كسر ضئيل من القطرة إلى ظهور اللون الأزرق في المحلول.

مؤشرات الأكسدة والإرجاع: Redox Indicators

لا تعتمد طريقنا للكشف السابقان على كمونات أنصاف التفاعل، بالرغم من اعتماد إتمام تفاعل المعايرة وبالتالي حصول نقطة نهاية حادة على ذلك. وهناك أمثلة قليلة على طريقتي الكشف البصري السابقتين، أما أغلب معايرات الأكسدة والإرجاع فيجري الكشف عنها بمؤشرات "الأكسدة والإرجاع". وهي أصبغة شديدة اللون تتألف

من مركبات مؤكسدة أو مرجعة ضعيفة قابلة للإرجاع والأكسدة. وتختلف ألوان هذه الكواشف في حالتها للأكسدة عنها في حالتها للمرجعة. وتعتمد حالة أكسدة الكاشف وبالتالي لونه على مقدار الكون لدى كل مرحلة من مراحل المعايرة. ويمكن كتابة نصف التفاعل ومعادلة نرنست للمؤشر كما يلي:

من مركبات مؤكسدة أو مرجعة ضعيفة قابلة للإرجاع والأكسدة. وتختلف ألوان هذه الكواشف في حالتها للأكسدة عنها في حالتها للمرجعة. وتعتمد حالة أكسدة الكاشف وبالتالي لونه على مقدار الكون لدى كل مرحلة من مراحل المعايرة. ويمكن كتابة نصف التفاعل ومعادلة نرنست للمؤشر كما يلي:



$$E_{\text{مؤشر}} = E^0_{\text{مؤشر}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (4 - 12)$$

تحدد كمونات أنصاف التفاعل أثناء المعايرة قيمة $E_{\text{مؤشر}}$ ، وبالتالي النسبة $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ ، وهي تشبه النسبة بين شكلَي مؤشر الـ pH التي نتجدها قيمة pH المحلول. ولذلك تتغير النسبة وبالتالي اللون، مع تغير الكون أثناء المعايرة. فإذا فرضنا كما في حالة مؤشرات حمض - أساسي، أن على النسبة أن تتغير من $10/1$ إلى $1/10$ كي نتمكن من ملاحظة

تغير حاد في اللون، فإن هذا يتطلب كموناً قدره $2(0.059n)V$ ، وهو يساوي $0.12 V$ في حالة $n=1$. وإذا كانت $E^0_{\text{مؤشر}}$ واقعة بجوار كمون نقطة التكافؤ للمعايرة، حيث يكون تغير الكون سريعاً ويولد عن $0.12 V$ فولط. فإن تغير اللون سيحصل عند نقطة التكافؤ. ويقابل هذا الشرط أيضاً شرط أن تكون قيمة $pK_{\text{هـ}}$ للمؤشر حمض - أساسي قريبة من الـ pH عند نقطة التكافؤ.

تظهر علاقة تفاعل المؤشر بأيون الهيدروجين، في حال وجودها (المعادلة 12 - 3) في معادلة نرنست الموافقة، وسيترجح الكون الذي يتغير عنده لون للمؤشر عن $E^0_{\text{مؤشر}}$ بمقدار الحد التابع لأيون الهيدروجين. لذلك يكون لمؤشرات الأكسدة والإرجاع مجال انتقال يمتد على كيون ماء، ويشترط أن يقع ضمن الانعطاف المنحدر لنقطة التكافؤ في منحني المعايرة. وينبغي أن يكون مؤشر الأكسدة والإرجاع سريعاً، وأن يكون، حسب لغة الكهر كيمياء، عكوساً، مما مع التفاعلات البطيئة أو غير العكوسة (سرعة انتقال الألكوكونات منصفضة) فسيكون تغير اللون تدريجياً ولن تغطي بنقطة نهاية حادة.

لا يتوافر العديد من مؤشرات الأكسدة والإرجاع الجيدة، ويضم الجدول 12 - 1 بعضاً من أهمها مرتبة بحسب تناقص كموناتها للمعايرة. وبعد الفرون [ثلاثي (10،1) - فيناترويلين كبريتات الحديد (II)] واحد من أفضل هذه المؤشرات وهو

يفيد في كثير من المعايرات بالسيريوم (IV). يتأكسد هذا المؤشر من اللون الأحمر إلى الأزرق الخفيف عند نقطة التكافؤ.

بغدي في كثير من المعايرات بالسيريوم (IV). يتأكسد هذا المؤشر من اللون الأحمر إلى الأزرق الخفيف عند نقطة التكافؤ.

ويضم الجدول للمعشرات الأخرى من غط الفينانثرولين. يستخدم مشعر دي فينيل حمض السلفوني في المعايير بجاني الكرومات في الوسط الحمضي. أن كمون الزوجين $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ أدنى من زوجي السيريوم، لذلك يحتاج إلى هذا الجدول 12 - 1 مشعرات الأكسدة والإرجاع

اللون		الشكل المؤكسد	الشكل المرجع	المشعر	E _{0,V}
1 M H ₂ SO ₄	أزرق فاتح	أحمر	أزرق فاتح	أزرق فاتح	1.25
1 M H ₂ SO ₄	أزرق فاتح	أحمر	أزرق فاتح	أزرق فاتح	1.08
حمض غند	أرجواني	عديم اللون	عديم اللون	ثنائي فينيل أمين حمض السلفوني	0.84
1 M H ₂ SO ₄	بنفسجي	عديم اللون	عديم اللون	ثنائي فينيل أمين	0.78
1 M acid	عديم اللون	أزرق	أزرق	أزرق الميتاين	0.53
1 M acid	أزرق	عديم اللون	عديم اللون	رباعي سلفونات الديكو	0.38

للمشعر ذي الكيون E₀ الأخفض، ولكن ينبغي أخذ الحيلة عند طرح السيريوم (VI) لأنه ملوث بيئي مسرطن. يكون لون المشعر لدى نقطة النهاية بنفسجياً. وقد يعتمد اختيار المشعر على العينة للمعايرة، لأن مقلد انقطاع نقطة النهاية يعتمد كذلك على كمون نصف تفاعل العينة.

12. 5 للمعشرات المتضمنة لليود: لقياسات اليودية واليودية

Titrations Involving Iodine: Iodimetry and Iodometry

لعل معايير الأكسدة والإرجاع من أهم المعايير التي تجري في عديد من حقول التحليل، كالتحاليل الغذائية والصناعية والميدلانية. ومن الأمثلة الشائعة عليها معايرة السلفيت في النبيذ باستخدام اليود. ويمكن تعيين الكحول بالتفاعل مع ثاني كرومات. أما الأمثلة في التحاليل السريعة فنادرة، لأن أغلب التحاليل هي تحاليل أثر. ولكن هذه المعايير مفيدة جداً في تغيير مركبات التحليل. وينبغي الإحاطة ببعض المركبات الأكثر استعمالاً كموايد معايرة. يستعمل اليود، وهو مادة مؤكسدة، في معايرة العديد من المواد المرجعة القوية أما أيون اليود فهو عامل مرجع لطيف تغير به المركبات المؤكسدة القوية.

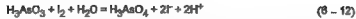
Iodimetry: القياسات اليودية

في القياسات اليودية المتغيرة هو ذا والو كب المحلل مادة مرجعة. تعيين نقطة النهاية يظهر لود معتد اليود والنشاء الأزرق.

اليود عامل مؤكسد معتدل القوة يستعمل في معايرة المواد المرجعة وتسمى المعايير بـ "طرائق القياس اليودي". تجري هذه المعايير عادة في وسط معتدل أو قلوي ضعيف (pH = 8) إلى حمضي ضعيف. أما عندما يكون الـ pH قليلاً زائداً فسوف تتفاوت (disproportionate) ذا إلى تحت اليوديت واليود:



ومنعنا أسباب ثلاثة من ترك المحلول ليصبح قوي الحموضة. أولاً ميل النشاء المستعمل في كشف نقطة النهاية للحلمهة أو التفكك في الحمض القوي. مما يؤثر في نقطة النهاية. ثانياً ازدياد قوة إرجاع العديد من العوامل المرجعة في المحلول المحتلل. مثلاً في تفاعل ذا مع As (III):



يأثر التوازن بتركيز أيون الهيدروجين، إذ ينزاح إلى اليمين في التركيز المنخفض. وقد رأينا من المعادلة 10 - 25 في الفصل العاشر، أن كمون الزوجين As (V) /As (III) يتناقص في المحلول المعتدل إلى مستوى يرجع معه الزرنيخ (III). أما في الوسط الحمضي فيتأثر التوازن إلى الجهة الأخرى ويحصل التفاعل للمأكس. *المجلد 12 - 2 بعض المواد التي تعين بالقياس اليودي*

المادة	التفاعل مع اليود	شروط المحلول
H_2S	$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	محلول حمضي
SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	
Sn^{2+}	$\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{I}^-$	محلول حمضي pH = 8
As (III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	
N_2H_4	$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+$	

والسبب الثالث لتفادي الخبايا الحمضية هو ميل I_2 الذي يعطيه التفاعل، للتأكسد بالأوكسجين المتأين في المحلول الحمضي:



يمكن الحفاظ على الـ pH في معايرة الزرنيخ الثلاثي باليود معتدلاً بإضافة NaHCO_3 . كما أن فعل التفرقة لـ CO_2 لتشكيل بزل الأوكسجين للذئب ويوفر وضع غطاء على سطح المحلول منع تأكسد I_2 بالهواء. ونظراً لأن I_2 ليس مؤكسداً قوياً يبقى عدد المركبات المرحجة التي يمكن معايرتها به محدوداً. ومع ذلك بين أهدنا عدة أمثلة، كما أن قوة اليود المؤكسدة المعتدلة تجعله عامل معايرة مفضلاً على العديد من العوامل المؤكسدة القوية. وفي

الجنول 12 - 2 بعض من المركبات الشائعة التي تعين باليود. وتشابه الاتصان في سلوكه مع الزرنيخ، ويبقى الـ pH أمراً حرجاً للأسباب ذاتها. وتضاف الطرطرات لتعقيد الاتصان والحفاظ عليه في المحلول دون حلمهة.

يقع الاختصاص على I_2 كمعامل معايرة مؤكسد أكثر من العوامل الأخرى.

ومع أن I_2 عالي التناوة يمكن الحصول عليه بالتصعيد، فإن تمييز محاليل اليود يجري عادة بالنسبة لمحلول عامل مرجع معياري رئيسي، As_2O_3 (أو As_4O_6) مثلاً. وبما أن أكسيد الزرنيخي ليس ذوياً في الحموض، لذا يذوب في مائات الصوديوم ويعدل المحلول بعد تمام الإذابة. وإذا تطلب الأمر إرجاء محلول الزرنيخ (III) لأي قوة زمنية فينبغي تعديله أو تخفيفه، لمنع التأكسد البطيء للزرنيخ (III) في الوسط القلوي.

يتصف اليود بتقابلية إذلال منخفضة في الماء ولكن معتدلة في ذواب جدد، لذا تخضر محاليل اليود بتلويب I_2 في محلول من KI المركز:



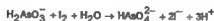
ويتضح من هذه المعادلة أن I_3^- هو النوع الذي يستعمل في المعايرة.

(مثال 12 - 7): تعين نقاوة عينة من الهيدروكربون N_2H_4 (ملاحظة: سم زعاف) بالمعايرة باليود. يذاب مقدار 1.4286 غراماً من العينة الزيتية في الماء ويعد إلى 1 لتر في حوضلة مدرجة. ويؤزم لمعايرة عينة حجمها 80.0 مل < لـ محلول معياري

من اليود مقدار 42.41 مل. جرى تعيير اليود بمحلول معياري أولي محضر بتلويب 0.4123 غرام من As_2O_3 في مقدار قليل من محلول $NaOH$ وتعديل الـ pH إلى 8، ثم إجراء المعايرة فلزم لها 10.28 مل من محلول اليود. ما هي النسبة المئوية لقوة الميزرازين؟

الحل:

التعويض:



باستخدام المولية تابع المولي مولات والنسب المولي تتفاعل ولها المولات.

$$\text{كل } As_2O_3 \text{ تعطي } 2H_2AsO_3^- \text{، أي (مبلي مول } 2(As_2O_3) = I_2 \text{ مبلي مول}$$

$$\text{مبلي مول } As_2O_3 / 2 \text{ مبلي مول } \times 2 = \frac{412.3 \text{ ملغ } As_2O_3}{197.85 \text{ ملغ } As_2O_3 / \text{مبلي مول}} \times 40.28 \text{ مل } I_2 \times \frac{M_{I_2}}{2}$$

$$M_{I_2} = 0.10347 \text{ مبلي مول / مل}$$

التحليل:



$$(I_2 \text{ مبلي مول}) = \frac{1}{2} N_2H_4 \text{ مبلي مول}$$

$$\text{غ } N_2H_4 = \frac{50.00}{100000} \times 14288 = 0.07143$$

$$\% N_2H_4 = \left[0.10347 M_{I_2} \times 42.41 \text{ مل } I_2 \times \frac{1}{2} \right] \times \frac{100}{\text{ملغ } N_2H_4 \times 32.045}$$

$$= 98.43 \%$$

يمكن التوصل إلى حل المسألة، بالطبع، باستخدام المكافئات والنظامية. وتوضح ذلك نقول: إن وزن As_2O_3 المكافئ

يساوي ربع وزنه الصيغي لأن كل ذرة زرنيخ تتأكسد من +3 إلى +5 ومع وجود مكافئات وأوزانها. ذرتي زرنيخ، لذلك:

$$\frac{As_2O_3 \text{ ملغ } 412.3}{(As_2O_3 \text{ مبلي مكافئ}) \times 4} = \frac{I_2 \text{ مل } 40.28 \times M_{I_2}}{197.85}$$

$$M_{I_2} = 0.20694 \text{ مبلي مكافئ / مل}$$

يتأكسد كل أزوت في الميزرازين من -2 إلى الصفر وتغير التكايفو الكلي هو 4 الكزونات في الجزية الواحد، لذا فوزنه المكافئ يساوي ربع وزنه الصيغي، وبالتالي:

$$\% N_2H_4 = \frac{0.20694 N \times 42.41 \text{ مل } \times 32.045 / 4}{\text{ملغ } N_2H_4 \text{ مبلي مكافئ}} \times 100 = 98.43\%$$

تجدر الملاحظة أنه بسبب الوزن الجزئي للتخفيض للميزرازين لا يكون من السهل وزن العينة المطلوبة إلى أربعة أرقام بعد الفاصلة، ولكن نظراً لإمكان إجراء المعايرة لأي مقدار معين بدقة لذلك يلجأ إلى وزن كمية أكبر من العينة.

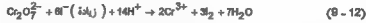
القياسات اليودية : Iodometry

يعد أيون اليود عاملاً مرجحاً ضعيفاً يرجع العوامل المؤكسدة القوية. ولكنه لا يستخدم كمعيار نظراً لعدم توفره مشع بصري ملائم، إضافة إلى أسباب أخرى من بينها سرعة التفاعل.

عند إضافة زيادة من ملح اليوديد إلى محلول عامل مؤكسد، ينتج I_2 بمقدار يكافئ العامل للمؤكسد الموجود في العينة. ويمكن معايرة I_2 هذا بعامل مرجح، وتكون النتيجة كما لو أن العامل للمؤكسد قد حُلت معايرته مباشرة. أما العامل للمعاير فهو ثيوسلفات الصوديوم.

في المعايرة اليودية العينة عامل مؤكسد تتفاعل مع I_2 فشكل I_2 الذي يتغير بدوره بالثيوسلفات بالأخص على انخفاض اللون الأزرق لتعبر نقطة النهاية.

تسمى معايرة العامل للمؤكسد بهذه الطريقة، المعايرة اليودية. لتعتبر، كمثال، تعيين ثاني الكرومات:



نحتاج إلى معرفة عدد ميلي مولات الثيوسلفات لكل ميلي مول من العينة لإجراء الحساب. كل ميلي مول ناتج من I_2 يعادل 2 ميلي مول من العينة.

يعطي كل $Cr_2O_7^{2-}$ مقدار $3I_2$ يتفاعل مع $6S_2O_3^{2-}$. إذن تساوي ميلي مولات $Cr_2O_7^{2-}$ ستة ميلي مولات $S_2O_3^{2-}$ المستعملة في المعايرة. يمكن تعيين اليودات يودوياً:



وهكذا كل IO_3^- تعطي $3I_2$ تتفاعل بدورها مع $6S_2O_3^{2-}$ ونحصل على عدد مولات IO_3^- بضرب ميلي مولات $S_2O_3^{2-}$ المستعملة في المعايرة بـ $1/6$.

(مثال - 12 - 8): تحليل عينة وزنها 0.200 غرام تحتوي على النحاس يودوياً. نرجع النحاس (II) إلى النحاس (I) بأيون اليوديد:



ما هي نسبة النحاس للثيوية في العينة، إذا أُرغم مقدار 20.0 مل من محلول $Na_2S_2O_3$ تركيزه 0.100 M لمعايرة اليود المتحرر؟

الحل:

يتحرر نصف مول من I_2 لكل مول من Cu^{2+} ، وبما أن كل I_2 يتفاعل مع $2S_2O_3^{2-}$ ، فإن كل Cu^{2+} تكافئ $S_2O_3^{2-}$ واحدة، وبالتالي ميلي مول $S_2O_3^{2-}$ = ميلي مول Cu^{2+} .

$$\begin{aligned} \% Cu &= \frac{200 \text{ مل من العينة} \times 0.100 \text{ ميلي مول } S_2O_3^{2-} \times 20 \text{ مل } Cu}{200 \text{ مل من العينة}} \times 100 \% \\ &= \frac{63.64 \text{ ميلي مول } Cu}{200 \text{ مل من العينة}} \times 100 \% \\ &= 63.5 \% \end{aligned}$$

وقد تتسائل لماذا لا يعاير العامل المؤكسد مباشرة بالثيوسلفات. والسبب هو أن العامل المؤكسد يقوم باكسدة الثيوسلفات إلى حالة أكسدة أعلى من تلك للثيوسلفات (مثلاً إلى SO_4^{2-})، ولكن بتفاعل غير ستوكيومترى. كذلك فإن العديد من العوامل المؤكسدة تشكل معقدات مختلطة مع الثيوسلفات (مثل Fe^{3+}). أما في الطريقة اليودية، فالعامل المؤكسد يتفكك معطياً كمية مكافئة من I_2 تتفاعل ستوكيومترياً مع الثيوسلفات مع توفر مشعر مناسب لهذا التفاعل مما يسمح بأن تعدل المعايرة مباشرة.

تعيين نقطة النهاية في المعايرة اليودية بالنشاء الذي يدل باختفاء لون معقد الأزرق مع اليود على انتهاء المعايرة. ولا يضاف النشاء في بدء المعايرة عندما يكون تركيز اليود عالياً، ولكنه يضاف قبيل نقطة النهاية عندما يصبح لون محلول اليود أصفر خفيفاً. وهناك سببان لهذا التوقيت: أولهما أن معقد اليود - النشاء يتفكك ببطء مما يعطي نقطة نهاية منتشرة إذا امتزجت كمية زائدة من اليود على النشاء. وثانيهما أن معظم المعايرات اليودية بحري في وسط حمضي قوي مما يدفع بالنشاء للحلحله في هذا الوسط. وما يدعو لإستحتمال محاليل حمضية قوية هو أن التفاعلات بين الكبر من العوامل المؤكسدة وأيون اليوديد تتمركز بالحموضة العالية. مثلاً:

يضاف النشاء قبيل نقطة النهاية.



وينبغي الإسراع في المعايرة لتحاكي تأكسد أيون اليود بالماء، كما ينبغي أن يراقبها تحريك جيد لمنع موضع زيادة من الثيوسلفات نظراً لتفككها في الوسط الحمضي:



ويدل على هذه الزيادة ظهور الكبريت الغروي الذي يهكر المحلول. ويضاف في المعايرات اليودية مقدار زائد من أيون اليود لتعزيز التفاعل (تأثير الأيون المشترك). ولا يتداخل أيون اليود غير المتفاعل في المعايرة شريطة إتمام التفاعل بسرعة لمنع التأكسد بالماء.

يجري تعيير محلول ثيوسلفات الصوديوم بالقياس اليودي مع عامل مؤكسد نقي مثل $K_2Cr_2O_7$ أو KIO_3 أو $KBrO_3$ أو معدن النحاس بعد إذابته لإعطاء Cu^{2+} . ويؤدي لون أيون الكروم الأخضر الغامق، الذي يظهر في تفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم، إلى جعل تعيين نقطة نهاية اليود - النشاء أكثر صعوبة. تتصف معايرة النحاس (II) يودياً بنقطة نهاية منتشرة الأمر الذي يتطلب إضافة أيون الثيوسلفات لمنع ذلك. ويمثل المعادلة 12 - 8 التفاعل الرئيسي. غير أن اليود يمتزج على سطح راسب يود النحاس ليتفاعل ببطء مع الثيوسلفات. وتقوم الثيوسلفات بتخليق الراسب بـ $CuSCN$ وتزيح اليود من السطح. وينتهي توقيت إضافة الثيوسلفات قبيل نقطة النهاية لأنها تتأكسد ببطء باليود متحولة إلى كورتات، كذلك يجب وقاية المحلول عند $pH = 3$ ، لأن ارتفاع قيمة الـ pH عن ذلك يدفع بالنحاس (II) للحلحله وترسب هيدروكسيد النحاس، كما أن انخفاضها عن هذه القيمة يؤدي إلى أكسدة عسرة لأيون اليود بالماء نظراً لقيام النحاس ببلور الخفاف في هذا التفاعل. يذوب معدن النحاس في حمض الأزوت فتنتقل أكاسيد الأزوت التي تؤكسد أيون اليود، لذلك تزال هذه الأكاسيد بإضافة اليولة.

يضم الجلول 12 - 3 بعض الأمثلة عن القياسات اليودية.

الجدول 12 - 3 بعض التفاعلات اليرودية

المادة المتفاعلة	التفاعل مع أيون اليود
MnO_4^-	$2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
IO_3^-	$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
BrO_3^-	$\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Ce^{4+}	$2\text{Ce}^{4+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{I}_2$
Fe^{3+}	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{Mn(VI) catalyst}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Cu^{2+}	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} + \text{I}_2$
HNO_2	$2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
SeO_3^{2-}	$\text{SeO}_3^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Se} + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
O_3	$\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(يجري التعتين بوجود O_2 في pH أعلى من 7)	
Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$
Br_2	$\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{I}_2$
HClO	$\text{HClO} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

مثال (12 - 3): يميز محلول من $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ يودياً بمقدار 0.1262 غرام من KBrO_3 العالية النقاء، فيلزم 44.97 مل من محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. ما هو التركيز المولي لهذا المحلول؟

الحل:

التفاعلات هي:



لذلك عدد ميلي مولات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ = 6 × (عدد ميلي مولات BrO_3^-):

$$M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times 44.97 \text{ مل} = \frac{126.2 \text{ ملغ } \text{KBrO}_3}{(167.01 \text{ ملغ/ملي مول } \text{KBrO}_3)} \times 6 \text{ (ملي مول } \text{BrO}_3^- / \text{ملي مول } \text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0.1008_2 \text{ ملي مول/مل}$$

12 - 6 التمايلات بواسطة العوامل المؤكسدة الأخرى: Titrations with Other Oxidizing Agents

أوردنا للتو ذكر بعض العوامل المؤكسدة القابلة للاستعمال في هذا الصنف من المعايرات. فعلى المركب المستعمل لهذه

الغاية أن يكون حسن الثبات وسهل التحضير والاستعمال. فإذا كانت قوة للأكسدة زائدة الشدة فسوف يجعله فعالته الزائدة عمود الثبات. وهكذا فإن الفلور واحد من أقوى العوامل المؤكسدة المعروفة ولكنه مزيج الاستعمال في العمليات التحليلية ($E^0 = 3.06 \text{ V}$). إن تحضير محلول معياري من الكلور والحفاظ على أمر صعب نظراً لتطاير الكلور من المحاليل المائية، فلولا ذلك لكان عامل معايرة جيداً.

ومن عوامل الأكسدة الشائعة الاستعمال برمنغنات البوتاسيوم وهي تتمتع بخاصية المشرع الذاتي في تحديد نقطة النهاية، كما أنها عامل مؤكسد قوي ($E^0 = 1.51 \text{ V}$). ويضمن ثبات محلول البرمنغنات إذا اتخذت الحيلة اللازمة في تحضيره. فلدى تحضيره في البدء ترجع آثار من الشوائب المرجعة الموجودة في المحلول مقدراً قليلاً من البرمنغنات. ونتائج الإرجاع هذا في المحاليل المختلة هو MnO_2 أكثر منه Mn^{2+} الذي ينتج في المحاليل الحمضية. يلبس MnO_2 دور الحفاز لزهد من تفكك البرمنغنات الذي يعطي بدوره مزيداً من MnO_2 وهكذا دواليك. ويطلق على هذه العملية اسم "التفكك المحفز ذاتياً". يمكن تثبيت المحلول بإزالة MnO_2 . لذا ينبغي غلي المحلول قبل التعيير، وذلك لتحويل أكسدة جميع الشوائب، ثم يترك بعد ذلك لليوم التالي. يزال MnO_2 بالوشيع خلال قمع ترشيح من زجاج مصفر. وتعد البرمنغنات بالمعايرة بمحلول معياري أولي من الاوكزالات $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ التي تلوب في الحمض مشكلة حمض الأوكزاليك:



ويشترط تسخين المحلول لتسريع التفاعل. ففي البدء يسير التفاعل ببطء إلى أن يتشكل مقدار محسوس من Mn^{2+} ليقوم بحفز التفاعل. ويمكن أيضاً استعمال معدن الحديد الكهروكيميائي التقي كمحلول معياري أولي، إذ يذوب في الحمض ويرجع إلى Fe^{2+} ليستخدم للمعايرة (انظر أدناه تحت عنوان تحضير محلول للمعايرة).

أما لدى وجود أيون الكلور فإن معايرة الحديد (II) بالبرمنغنات لا تخلو من الصعوبة. فأكسدة أيون الكلور إلى الكلور الحر بالبرمنغنات بطيئة عادة في درجة الحرارة العادية. ولكن هذه الأكسدة تحفز بالحديد، وإذا كانت عينة الحديد قد أذيت في حمض كلور لئاء، أو استعمل كلور القصديري في إرجاع الحديد إلى الحديد (II) (انظر أدناه)، فبالإمكان إجراؤه للمعايرة بإضافة كاشف زيرمان - رابنهااردت. وهو مؤلف من المنغنيز (II) وحمض الفسفور. وينقص المنغنيز كمون الزوجين $\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-$ إلى حد يكفي لمنع البرمنغنات من أكسدة أيون الكلور، لأن الكمون الصفيحي هو دون E^0 ، بسبب التركيز الزائد لأيون Mn^{2+} . ويؤدي تناقص الكمون هذا إلى خفض مقدار انقطاع نقطة النهاية. لذا يضاف حمض الفسفور لتعقيد الحديد (III) وإنقاص كمون الزوجين $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ، أما الحديد الثاني (II) فلا ينحسب لتعقيد. وبني ذلك

أن الحديد (III) يزال من المحلول حالماً بتشكيل لبتراح التفاعل إلى اليمين ويعطي نقطة نهاية حادة. وتكون عميلة التأثير انزياح للنحن بكامله نحو الكمونات الأدنى مع بقاء انقطاع الكمون الكبير في منحنى المعايرة.

ويفيد تعقيد الحديد (III) بالفسفات في إعطاء تغير لون أكثر وضوحاً لنقطة النهاية، لأن هذا للمعدن عديم اللون تقريباً، بينما معقد مع الكلور أصفر غامقاً. (يوجد للمعدن الكلوري عادة في الوسط المحوري على أيون الكلور).

أما ثاني كرومات البوتاسيوم، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، فهي عامل مؤكسد أضعف قليلاً من برمنغنات البوتاسيوم. وتكمن ميزته الكبرى في توفره كمحلول معياري أولي دون الحاجة إلى تعييره في أكثر الحالات. ولكن من المستحسن في معايرة الحديد (II) تعيير ثاني الكرومات بالحديد الكهروكيميائي (الناتج بالتحليل الكهربائي)، وذلك لأن لون أيون الكروم الأصغر يتسبب خطأ شديداً في تحديد نقطة النهاية (مشرع سلفونات ثنائي فينيل أمين). ولا نحتاج للتعيير إلا في حالة الدقة القصوى.

جمع كاشف Z - R أكسدة Cr^{3+} إلى MnO_4^- ويصل نقطة النهاية حادة أكثر.

ولا تشكل أكسدة أيون الكلور مشكلة مع ثاني الكرومات، ولكن الكميون الصبغي للزوجين $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ينخفض من 1.33 V إلى 1.00 V في حمض كلور الماء 1 M، ولابد كذلك من إضافة حمض الفسفور لخفض كميون الزوجين $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ، كما أن هذه الإضافة تزيد في خفض كميون نقطة التكافؤ إلى قيمة قريبة من الكميون المعياري لمشر سلفونات ثنائي فينيل أمين (0.84 V)، وكذلك في منع حدوث نقطة النهاية قبل أوانها.

إن السيريوم (IV) هو عامل مؤكسد قوي، يعتمد كميونه الصبغي على الحمض المستعمل للمحافظة على السيريوم مذاباً (فهو يتحلل في المحلول غير الحمض ليعطي هيدروكسيد السيريوم). تجري المعايرات عادة في حمض الكبريت أو في حمض فوق الكلور، إذ يبلغ الكميون الصبغي 1.44 V في الحمض الأول، و 1.70 V في الحمض الثاني، أي أن السيريوم (IV) عامل مؤكسد أقوى في حمض فوق الكلور. ويمكن استعمال السيريوم (IV) في أغلب المعايرات التي تستعمل الومنفات لامتلاكه عدة مزايا. فهو عامل مؤكسد قوي جداً يمكن تغيير كميونه بتغيير الحمض المستعمل، كما أن سرعة أكسدته أيون الكلور منخفضة، حتى بوجود الحديد، لذلك يمكن إجراء المعايرات بوجود مقادير لا بأس بها من أيون الكلور دون استعمال كاشف زيرمان - وينهاردت. ويمكن تسخين المحلول ولكن دون الغليان الذي يتسبب بأكسدة أيون الكلور. وتتميز محاليل السيريوم (IV) مع حمض الكبريت بالثبات الدائم، بينما تتفكك محاليله ببطء مع حمض الأزوت وحمض فوق الكلور. وللسيريوم مزية إضافية تتمثل في توافر ملح السيريوم هيكسا نتراتسورات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ للاستعمال كمحلول معياري أولي يستعمل مباشرة دون الحاجة إلى التيسير. ولكن المطلب الرئيسي للسيريوم (IV) كلفته الزائدة بالمقارنة مع الومنفات، ومع ذلك ينبغي أن لا يشكل هذا عاملاً مهماً في الاختيار نظراً لما يتحقق من توفير في الوقت مع هذا المركب. ويعتبر القرون مشعراً مناسباً في العديد من معايرات السيريوم.

يمكن تغيير محاليل السيريوم (IV) بمحلول معياري أولي من As_2O_3 أو As_2CeO_4 أو بواسطة الحديد الكهربي. ونظراً لأن التفاعل مع الزرنيخ (III) بطيء لذا ينبغي خفضه بإضافة إما رابع أو أكسيد الأوسميوم (OsO_4) أو أحادي كلور اليود (ICl) . ويستعمل القرون مشعراً. كذلك فإن التفاعل مع الأوكزالات بطيء في درجة الحرارة العادية ويمكن استعمال الحفاز نفسه. ويصبح التفاعل سريعاً في درجة الحرارة العادية بوجود حمض فوق الكلور 2 M، ويستعمل هنا نيترونوم مشعراً في المعايرة.

تخضع محاليل السيريوم (IV) للملئة للتيسير من سلفات سورات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ (ليس الصنف العالي النقاوة المستعمل في المعايرات الأولية)، أو نترات سورات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ أو أكسيد السيريوم المائي $\text{CeO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. لا تستعمل نتراتسورات الأمونيوم للمعايرة الأولية إلا إذا كان المحلول لن يجري تقيمه، بسبب الكلفة العالية.

12. 7 - المعايرات بواسطة العوامل المرجعة الأخرى:

Titration with Other Reducing Agents

ليست محاليل المرجعات المعيارية شائعة الاستعمال كالعوامل المؤكسدة، لأن أغلبها يتأكسد بالأوكسجين المذاب ولذلك فهي أقل ملاءمة للتخضير والاستخدام. والثيو سلفات هي العامل المرجع الوحيد العام الثابت تجاه أكسدة الهواء الذي يمكن الاحتفاظ به لفترات طويلة من الزمن. وهذا هو السبب الذي يجعل للمعايرات اليودية شائعة الاستعمال في تعيين العوامل المؤكسدة، بالرغم من أن بعض الحالات الأخرى تقتضي استعمال عوامل مرجعة أقوى من أيون اليود. لا يتأكسد الحديد (II) في محلول حمض الكبريت، بالهواء إلا ببطء لذلك فهو عامل معايرة شائع الاستعمال. ولكنه ليس عاملاً مرجعاً قوياً ($E^0 = 0.771 \text{ V}$) ويمكن استعماله في معايرة العوامل للمؤكسدة القوية كالسيريوم (IV) والكرم

(٧) (ثاني كرومات) والفاناديوم (٧) (الفانادات)، ويعتبر الفيرون مشعراً جيداً في معايرة كل من السوريم والكروم، بينما تستخدم سلفونات ثنائي فنيل أمين في معايرة الفاناديوم. وينتهي إجراء تعيير الحديد (II) يومياً. وبعد الكروم (II) والتيتانيوم (II) عاملي إرجاع قويين ولكنهما يتأكسدان فوراً بالهواء ويصعب بالتالي التعامل معهما عملياً. يبلغ الكمون للمعايرة للمعدن الأول 0.41 V ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$) وللثاني 0.04 V ($\text{TiO}_2^{2+}/\text{Ti}^{3+}$). وقد استعمل الكروم (II) في معايرة الشكل للأكسيد لمعادن النحاس والحديد والفضة والذهب والزرنيخ واليورانيوم والتنتستن ومعادن أخرى. أما Ti^{3+} فاستعمله الرئيسي بصادف في معايرة الحديد (II) وكذلك النحاس (II) والقصدير (II) والكرومات والفانادات والكلورات.

12. 8 تحضير محلول للعينة: Preparation of the Analyte Solution

يوجد العنصر في العينة المراد تحليلها عادة في حالة أكسدة مختلطة أو في حالة أكسدة تخالف التي تتطلبها المعايرة ويستخدم العديد من العوامل للأكسدة والرجعة لتحويل المعادن للمختلطة إلى حالات أكسدة محددة قبل المعايرة التي يشترط أن يسبقها تخليص المحلول من للأكسيد أو المرجع الزائد قبل معايرة المعدن المعني.

إرجاع العينة قبل المعايرة: Reduction of the Sample Prior to Titration

على العامل المرجع المستخدم أن لا يتفاعل في المعايرة، ولا ينبغي أن يزال للتحقق منه على الفور. فمعظم العوامل المرجعة تتفاعل بالطبع مع عوامل المعايرة المؤكسدة لذلك ينبغي إزالتها. فمثلاً يعد كل من سلفيت الصوديوم Na_2SO_3 وثاني أكسيد الكبريت عامل إرجاع جيد في المحلول الحمضي ($E^0 = 0.17 \text{ V}$). وتزال الزيادة بقرقرة المحلول بـ CO_2 ، وأحياناً بالغلان. وإذا لم يكن SO_2 متوافراً، فيمكن إضافة سلفيت الصوديوم أو البيسلفيت إلى محلول حمضي. ويرجع أفتاليوم (III) إلى الحالة (+1) والزرنيخ (٧) والانتيمون (٧) إلى الحالة +3، أما الفاناديوم (٧) فيرجع إلى الحالة +4، ويرجع

تستخدم العوامل المرجعة التي يمكن لإزالتها حالاً، لإرجاع العينة قبل المعايرة بالعامل المؤكسدة.

كل من السيلينيوم والتلوريوم إلى الحالة المتصعبة. ولدى إضافة الثيوسينات لحفر التفاعل يمكن إرجاع الحديد (III) إلى الحالة +2 والنحاس (II) إلى الحالة +1.

يستخدم كلور القصديري، SnCl_2 ، عادة لإرجاع الحديد (III) إلى الحديد (II) لتهيئته للمعايرة بالسوريم (IV) أو ثاني الكرومات. ويكون التفاعل سريعاً بوجود أيون الكلور (HCl السامع). فمثلاً تذاب عينات الحديد (مثلاً خامات الحديد)، عادة في حمض كلور الماء، فإن جزءاً من الحديد يكون في حالة الأكسدة +3 وينبغي إرجاعه قبل المعايرة. ومعادلة التفاعل مع كلور القصديري المرجع هي:



وينتهي التفاعل لدى اختفاء لون معقد الكلور - الحديد (III) الأصفر ويزال الزائد من القصديري (II) بإضافة كلور الزئبق:



تضاف زيادة كبيرة من HgCl_2 البارد مع التحريك. أما إذا أضيف القليل منه أو أضيف ببطء. فإن بعضاً من الزئبق سيجري بالزيادة الموضوعة من SnCl_2 إلى الزئبق الحر على شكل راسب رمادي. لا يتفاعل الكلوريل Hg_2Cl_2 الذي يسلو على شكل راسب حليبي أبيض، بسرعة محسوسة مع ثاني الكرومات أو السوريم، وذلك على العكس من الزئبق الحر.

ولتحاشي الزيادة من القصدير (II) وبالتالي خطر تشكل الزئبق، يضاف كلور القصديري بالتقريب حتى أول نقطة يختفي عندها لون الحديد (II) الأصفر. وإذا لوحظ بعد إضافة $HgCl_2$ تشكل راسب رمادي، فيجب إعمال العينة. كما يمكن أيضاً استعمال كلور القصديري لإرجاع As (V) إلى As (III) و Mo (VI) إلى Mo (V) وباستخدام $FeCl_3$ كحفاظ يمكن إرجاع U (VI) إلى U (IV).

ينصح استخدام المرحجات المعدنية في تحضير العينات، وتستعمل على شكل حشوات حبيبية القوام في أعمدة يمر من خلالها محلول العينة. وتخلص العينة من العمود بالإمرار البطيء لخمض ممدد. وتمتاز هذه الطريقة بعدم تداخل أيونات المعدن الناتجة عن الأكسدة في المعايرة وعدم وجود أي زيادة من المرجع في المحلول لأن المعدن غير ذواب. وكمثال عليها استخدام الرصاص في إرجاع القصدير (IV):



يحتوي محلول العينة المخارحة من العمود على كل من Pb^{2+} و Sn^{2+} وهو محلول من Pb. يضم الجدول 12 - 4 سلسلة من المرحجات المعدنية العامة وبعض العناصر التي ترجعها. تجري تفاعلات الإرجاع في وسط حمضي، وفي حالة التوتياء يستعمل المعدن على شكل ملحقة مع الزئبق لمنع التفاعل مع الحمض وانطلاق الهيدروجين:



وقد تكون العينة، أحياناً، عرضة للأكسدة السريع بالماء، لذا ينبغي معايرتها في جو من CO_2 ، وذلك بإضافة يكاربونات الصوديوم إلى المحلول الحمضي. فمثلاً ينبغي عزل محلول كل من القصدير (II) والثيتانيوم (III) عن الهواء. وأحياناً تستحل العناصر السريعة التأكسد بالماء من العمود لتسكب مباشرة في محلول الحديد (III) بفص طرف العمود في محلول الحديد الذي تُرجع بالعينة ليعطي مقداراً مكافئاً من الحديد (II) يمكن معايرته بشاقي الكرومات. وتستعمل هذه الطريقة في معايرة كل الموليبدنوم (III) الذي يتأكسد بالحديد إلى الموليبدنوم (VI) والنتحل (I).

الجدول 12 - 4 المرحجات المعدنية

العنصر المرجع	المرجع
Zn (Hg)	مرجع جوف
Fe (III) → Fe (II), Cr (VI) → Cr (II), Cr (III) → Cr (II),	
Ti (IV) → Ti (II), V (V) → V (II),	
Mo (VI) → Mo (III), Ce (IV) → Ce (II), Cu (II) → Cu	
Ag (1 M HCl)	مرجع واند
Fe (III) → Fe (II), U (VI) → U (IV), Mo (VI) →	
Mo (V) (2M HCl), Mo (VI) → Mo (III) (4 M HCl),	
V (V) → V (IV), Cu (II) → Cu (I)	
Al	Ti (IV) → Ti (III)
Pb	Sn (IV) → Sn (II), U (VI) → U (IV)
Cd	$ClO_3^- \rightarrow Cl^-$

أكسدة العينة قبل المعايرة: Oxidation of the Sample Prior to Titration

تحتاج أكسدة معظم العناصر إلى مؤكسدات بالغة القوة، وكمثال عليها حمض فوق الكلور الساخن اللامائي. ويمكن استعمال هذا المركب لأكسدة الكروم (III) لإعطاء ثاني الكرومات، وينبغي الإسراع في تمديد وتبريد للزيج المتفاعل لمنع

تستخدم العوامل المؤكسدة التي يمكن لإزالتها حالاً بواسطة المينة قبل معايرتها بالعامل المرجع.

الإرجاع، إذ أن محلول حمض فوق الكلور للمعد ليس مؤكسداً قوياً، ويكتفي التمديد لإيقاف التفاعل. ويجب التخلص من الكلور الناتج عن إرجاع حمض فوق الكلور، وذلك بقطبان المحلول للمعد. انظر الفصل 22 بشأن الاحتياطات عند استعمال حمض فوق الكلور.

أما فوق كرومات البوتاسيوم (برسلفات البوتاسيوم) فهي عامل مؤكسد ذو قوة زائدة يستعمل في أكسدة الكروم (III) إلى ثاني الكرومات والفلاناديوم (IV) إلى الفلناديوم (V) والسيريوم (II) إلى السيريوم (VI) والمنغنيز (II) إلى البرمنغنات. تجري الأكسدة في محلول حمضي ساخن مع ضرورة إضافة مقدار قليل من الفضة للحفز. ويزال الفائض من البرسلفات بالفليان، ولكن هذا الفليان يرجع دائماً بعض البرمنغنات.

يمكن استعمال الروم لأكسدة عدة عناصر مثلاً (I) Ti إلى (II) Ti وأيون اليود إلى البردات، ويزال الفائض من المؤكسد بإضافة الفينول الذي يتفاعل مع الروم (تفاعل ضم). أما الكلور فهو مؤكسد أقوى من الروم. وتؤكسد البرمنغنات إلى (IV) V إلى (V) V والـ (III) Cr إلى (VI) Cr. ولا يجري التفاعل الأخير بسرعة سوى في المحلول القلوي، ولكنه استعمل في أكسدة آثار من الكروم (III) في الوسط الحمضي بالتسخين. ويزال الفائض من البرمنغنات بإضافة الميكرزئين، ويتم التخلص من الأثر منها بالتسخين. ويؤكسد فوق أوكسيد الميكرزئين (لواء الأوكسجين) الحديد (II) إلى الحديد (III) والكوبالت (II) إلى الكوبالت (III) في وسط معتدل القلوية والكروم (II) إلى الكروم (VI) في الوسط القلوي الشديد. وهناك وصف للإجراءات المحددة بشأن طرق تحضير مختلف العناصر في عدد من أطوار العينات مهيئاً لتعيينها بالمعايرة بالأكسدة والأرجاع. إن معايرة الأكسدة والإرجاع الوحيدة التي تطبيق في المختبر السريوري هي التي تتعلق بتحليل الكالسيوم في المواد الحيوية. ترسب أوكزالات الكالسيوم وترشح ثم يذاب الراسب في الحمض، وتعاير الأوكزالات الناتجة، التي تكافئ الكالسيوم الموجود في العينة، بمحلول معياري من برمنغنات البوتاسيوم. وقد استبدلت التقنيات الأكثر حداثة وملاءمة بهذه الطريقة، مثل معايرة القياس التقيدي مع EDTA (الفصل 8) أو القياس محطاطية الامتصاص الذري (الفصل 15).

12. 9 للمعايرت للكمونية (القياسات للكمونية غير المباشرة):

Potentiometric Titrations (Indirect Potentiometry)

تجري المعايرات الحجمية معتمدة على المشعرات البصرية، أما في الحالات التي لا يتوفر فيها المشعر البصري فالبديل هو استخدام القياس الكوموني في تعيين نقطة النهاية. وتعد المعايرات الكومونية من أكثر أنواع المعايرات صحة لأن الكومون فيها يتغير تغير الفعالية الحقيقي لذلك تتطابق فيها نقطة النهاية مع نقطة التكاثر. وكما ذكر في تقاس المعايرت الحجمية فهي أكثر حساسية من المشعرات البصرية، لذلك يشيع استعمالها في التحاليل الممتدة.

المشعر الكوموني أكثر حساسية وصحة من المشعر البصري.

تتصف المعايرات الكومونية بأنها مباشرة، وتتضمن قياس كمون الكروود مشعر إزاء الكروود مرجع ملائم ورسم تغير فرق الكمون هذا بدلالة حجم المركب للمعاير المتضاف، إذ يلاحظ ظهور انقطاع كمون واضح عند نقطة التكاثر. ونظراً لأن ما يتم هو تغير الكمون فلا حاجة لمعرفة الكمون الصحيح للكروود المشعر. ففي معايرات الـ pH مثلاً، لا ضرورة لتدريج الألكروود الزجاجي. محلول موني معياري، إذ أن شكل منحنى المعايرة يبقى ذاته وقد يتزاح إلى الأعلى أو الأسفل

عن محور الكومون. ومع ذلك يستحسن معرفة قيمة الكومون بشكل تقريبي لتتمكن من تقدير موقع نقطة النهاية وتلاقي ما ينجم من صعوبة وشذوذاً.

ونظراً لأننا لسنا بصدد القيمة "المطلقة" للكومون، فإن كومون الاتصال السائل يصبح غير مهم. ويبقى ثابتاً إلى حد ما أثناء المعايرة، إذ تهمل التغيرات الطفيفة التي تطرأ عليه بالمقارنة مع تغيرات الكومون الكبيرة عند نقطة النهاية. كما أننا لا نحتاج إلى قراءة الكومون بدقة، لذلك يكفي عادة في مثل هذه المعايرات استعمال مقياس pH تقليدي مدرجاً إلى أقرب 10 ميلي فولط ويمكن قراءة الكومون عليه بدقة 1 ميلي فولط.

معايرات الـ pH: pH Titrations

يبدأ في الفصل 7 أن المحلول في معايرات الحمض - أساسي، يبدى انقطاعاً كبيراً لدى نقطة التكافؤ. ويمكن متابعة تغيرات الـ pH بسهولة بواسطة الكزود زجاجي. فوسم تغيرات الـ pH بدلالة حجم المركب المعيار نحصل على منحنى معايرة مشابه لللك المين في الفصل 7. وتوجد نقطة "الاتواء" التي نحصل عند نقطة التكافؤ على أنها نقطة النهاية، وتشكل هذه الجزء الأكثر خطراً من المنحنى.

يستخدم الكزود زجاجي في متابعة معايرات حمض - أساسي.

يستخدم زوجان من الالكزودات أحدهما الكزود مشعر زجاجي والآخر الكزود مرجع من الكالوميل لنشبع في أغلب معايرات المحموض الضعيفة أو الأسس في الوسط المائي: أما في المحاليل اللامائية فيستخدم الكزود SCE من النمط ذي الكم وليس من نمط الاتصال - اللغني التقليدي، وذلك لجعل مقاومة الخلية أصغر. ولهذا الالكزود وصلة مؤنفة من زجاج مصغر تأخذ مكانها في نهاية الالكزود. ويرشح KOH مشع من ثقب في طرف الالكزود لمعطي غليماً رقيقاً من المحلول بين الكم والالكزود يحقق الاتصال الكهربائي مع المحلول اللامائي. وينبغي وضع الالكزودات أقرب ما يمكن بعضها إلى بعض في حالة المنهيات ذات ثابت ثنائي العزل الكهربائي المنخفض وذلك لإنقاص المقاومة. وخصيصاً أحياناً الكزود من سلك من الفضة مطلي بأكسيد الفضة في استعماله كالكزود مرجع عن غيره من الالكزودات. وبالرغم من أن الكزود الزجاجي يستجيب في هذه المعايرات للاعضوية إلى تركيز الهوتون المستحل، فلا توجد علاقة بسيطة بينه وبين الـ pH؛ لذلك تؤخذ القراءات على سلم الميلي فولط في مقياس الـ pH.

يمكن استعمال زوجي الالكزودات زجاج / SCE في معايرة المحموض في الكحولات، ولكن الكزود الزجاجي يفشل في المنهيات الأعلى قلوية، ويفضل استعمال الكزود الاتموان كالكزود مشعر في هذه المنهيات. ويمكن أن يقوم الكزود الزجاجي بدور الالكزود المرجع في بعض المنهيات كالنوتيل أمين لأن كموته يبقى ثابتاً بالإضافة إلى مزية أخرى هي عدم وجود حسر ملحي.

معايرات الترسيب: Precipitation Titrations

يختصر دور الالكزود للمشرع في معايرات الترسيب في متابعة تغيرات الـ pM أو الـ pA، حيث M تمثل الكاتيون الراسب وA الأنيون. وتطبق في معايرة أيون الكلور بأيون الفضة أيها من المعادلتين 11 - 3 أو 11 - 10 في الفصل 11. يساوي في المعادلة الأولى الحد $\log(1/Ag^+)$ للقلتر pAg، ويساوي الحد $\log AgCl$ للقلتر pCl في المعادلة الأخيرة. وهكذا سيتغير كومون الكزود الفضة متناسباً مع pAg أو pCl، ويتغير بمقدار 2.3 RT/F فولط (59 ميلي فولط تقريباً) من أجل كل تغير قدره عشرة أضعاف في Ag^+ أو $AgCl$. ويمتثابه المنحنى بين الكومون وحجم المعيار مع ذلك المين في الفصل

يستخدم الكزود في متابعة لاهلوات بأيون الفضة.

8-1 (كما أن ثابت $-Ag^+AgCl$ ، فإن $AgCl$ متناسب مع $1/Ag^+$ و pCl متناسب مع - pAg وتحصل على منحنى له ذات الشكل فيما لو رسمنا أو قسنا أيًا من pCl أو pAg).

معايير الأكسدة والإرجاع: Redox Titrations

يشجع استعمال معايير الأكسدة والإرجاع نظراً لسهولة إيجاد الكروود مشعر مناسب، إذ يكفي لذلك استعمال سلك من معدن خامل كالبلاتين ليقيم بدور الالكروود. وفي العادة تكون كلا الخاليتين المؤكسدة والمرتجة ذواتين وتتغير نسبتهما خلال المعايير. ويتغير كمون الالكروود متناسباً مع $\log (a_{\text{red}}/a_{\text{ox}})$ ، كما في الكمون المحسوب لمسحيتات المعايير في الشكل 12 - 1 من أجل معايرة Fe^{2+} بـ Ce^{4+} . يعين الكمون بواسطة أي من نصفي التفاعل. ويحافظ عادة في هذه المعايير على الـ pH ثابتاً، مما يؤدي إلى إهمال H^+ في الحد الفلوغارمي من معادلة نرنست.

يستخدم الكروود خامل، كالبلاتين، في متابعة معايير الأكسدة والإرجاع.

وبغية منحني قياس الكمون، كالذي في الشكل 12 - 1، في تقييم أو اختيار مشعر بصري مناسب للمعايرة، لاسيما في معايرة جديدة. ويمكن من معرفة كمون الانتقال، انقواء مشعر يحدث تغير لونه ضمن مجال الكمون هذا. أو يمكن قياس الكمون الحاصل أثناء المعايرة البصرية وملاحظة مجال تغير اللون على منحنى قياس الكمون لمعرفة فيما إذا كان هذا التغير يوافق نقطة التكافؤ.

يستخدم منحنى المعايرة الكونية لإنشاء مشعر الأكسدة والإرجاع المناسب (E_{ox}^0) بالقرب من نقطة التكافؤ (E)

الالكروودات الانتقائية الأيون في المعايريات: Ion-Selective Electrodes in Titrations

يتساوى الحد $\log a_{\text{ion}}$ للمادة 11 - 44 مع أيون p ، مما يسمح باستعمال الالكروود الانتقائي الأيون لمراقبة تغيرات الـ pH أثناء المعايرة. فمثلاً يمكن استعمال الكروود زجاجي انتقائي الكاتيون حساس لأيون الفضة لمتابعة تغيرات pAg أثناء المعايريات باستعمال نترات الفضة. أما الالكروود الحساس للكالسيوم فيمكن استعماله في معايرة الكالسيوم بـ EDTA. ويشترط أن لا يكون الكروود حساساً لأيون الصوديوم، إذ يستخدم عادة ملح EDTA الصوديومي في هذه المعايرة. أما إذا كان الالكروود يستجيب لأيون آخر في المحلول تبقى فعاليته أثناء المعايرة ثابتة تقريباً عندئذٍ تطبق المعادلة 11 - 49، وسوف يشوه منحنى المعايرة لأن كمون الالكروود يتحدد بالحد ($a_{\text{ion}} + \log$) وليس بـ $\log a_{\text{ion}}$. أما إذا كان إسهام الأيون الثاني ضئيلاً، فسوف يكون تشوه منحنى المعايرة محدوداً ويبقى الإنقطاع في نقطة النهاية مقبولاً. وبالمثل يمكن متابعة المعايريات الأيونية بواسطة الالكروودات الانتقائية الأيون. فمثلاً يمكن ترسيب أيون الفلور باللاتانتانيوم (III) مع استعمال الكروود فلوري لتمييز نقطة نهاية المعايرة.

تقلل المعايريات الكونية بصحة تزد عما هي عليه في قياسات ISE لأن كمون الاتصال السائل غير مهم.

تمتاز معايريات القياس الكوموني بأنها أكثر صحة من القياس الكوموني المباشر بسبب الرية المحيطة بقياسات الكمون. فالصحة لا تزيد عن بضعة أجزاء بالمية في القياسات الكونية المباشرة، بينما لا تقل الصحة في المعايرة الكونية عن بضعة أعشار من أجزاء الملة.

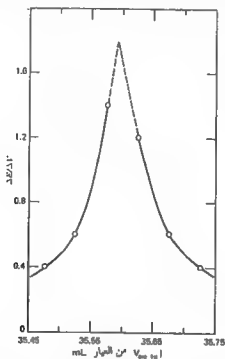
ويمكن إيجاد الحقائق العامة التالية بشأن للمعايريات الكونية:

- 1 - تكون قراءات الكمون عادة بطيئة في المحاليل الممددة بالقرب من نقطة النهاية لأن المحلول سيء الأتزان (poised).
- 2 - ليس من الضروري رسم الكمون إلا بالقرب من نقطة النهاية. إذا تضاف مقادير صغيرة من المعايير بجوارها، مثلاً 0.1 مل أو 0.05 مل. وليس من الضروري إضافة الحجم اللازم للوصول إلى نقطة النهاية بدقة، بل يعين باستقراء منحنى بدلالة الحجم.

3 - قد تتغير قطبية الالكترود المشعر بالنسبة للالكترود المرجع أثناء المعايرة. أي أن فرق الكمون قد يتحول من قطبية معينة إلى العكس ثم إلى القطبية الأخرى للعكسة، وبالتالي ينبغي تبديل قطبية الجهاز الذي تقيس به الكمون.

المعايرات الفاصلية: Derivative Titrations

1 - منحنى المشتق الأول: لقد لاحظنا سابقاً أن ميل منحنى المعايرة أعظمي عند نقطة النهاية. وهذا يعني أن سرعة تغير الكمون بإضافة المعاير تكون أعظمية في هذه النقطة. لذلك إذا تمكنا من رسم سرعة تغير الكمون بتغير الحجم ($\Delta E/\Delta V$) بدلالة الحجم، حصلنا على منحنى منبسط *spiked* تقع قمة منبسطه عند نقطة النهاية. ويتحقق هذا بسهولة بإضافة زيادات متساوية من المعاير بالقرب من نقطة النهاية. لتعثر المعطيات الناتجة عن المعايرة كما في الجدول 12 - 5، ولنهمل في الوقت الحاضر الأعمدة الأربعة الأخيرة ولنرسم $\Delta E/\Delta V$ بدلالة الحجم للحصول على المشتق الأول المشابه للمنحنى



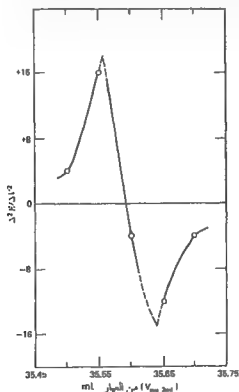
الشكل 12 - 2 منحنى المشتق الأول الناتج عن منحنى المعايرة الكومونية.

المعطى في الشكل 12 - 2، أن الحجم المستخدم هو متوسط الحجمين المستعملين لحساب ΔE (المعروف V_1 في الجدول 12 - 5)، فالحجم من أجل $\Delta E/\Delta V = 0.4$ هو 35.475 مل وهكذا. ونقطة النهاية، وهي نظرياً قمة هذا المنحنى، نجد بالاستقراء أنها تقع عند 35.58 مل. يؤدي هذا الاستقراء إلى ترتيب يمكن تخايشه جزئياً بمنحنى الاشتقاق الثاني (انظر أدناه).

بلا حظ أننا استعملنا هنا زيادات حجم متساوية بحيث كان بالإمكان رسم ΔE عوضاً عن $\Delta E/\Delta V$ ، وهذا الأمر ليس ضرورياً ولكنه يختصر الحساب. وبالرغم من إمكانية حساب متوسط بدقة تصل إلى 0.001 مل عند الرسم، لكننا، عملياً، لسنا نحققين في تقرير نقطة النهاية بدقة أكبر من 0.01 مل.

I	II $E_{vs,ref}$ V, mL	III ΔE	IV ΔV_{1st}	V $\Delta E/\Delta V_{1st}$	VI V_{ave} for 1st Deriv. plot	VII $[A(\Delta E)/\Delta V_{1st}]$	VIII ΔV_{2nd}	IX $\Delta^2 E/\Delta V^2$ $[A(\Delta E)/\Delta V_{1st}] / \Delta V_{2nd}$	X V_{ave} for 2nd Deriv. plot
35.46	0.630	0.020	0.06	0.4	35.475	+0.2	0.05	+4	35.500
35.50	0.650								
35.55	0.680	0.030	0.06	0.6	35.525	+0.8	0.05	+16	35.550
35.60	0.750								
35.65	0.810	0.070	0.06	1.4	35.767	-0.2	0.06	-4	35.800
35.70	0.840								
35.75	0.860	0.080	0.06	1.2	35.625	-0.6	0.06	-12	35.850
35.75	0.860								
35.75	0.860	0.030	0.06	0.06	35.675	-0.2	0.06	-4	35.700
35.75	0.860								
35.75	0.860	0.020	0.06	0.4	35.725				
35.75	0.860								

2 - منحنى الاشتقاق الثاني: يتبني للمشتق الثاني لمنحنى المعايرة نظرياً أن يمر من الصفر عند نقطة التكافؤ. وتوضح الأعمدة الأربعة الأخيرة من الجدول 12 - 5 كيفية الحصول على هذا المنحنى. فالمشتق الثاني هو سرعة تغير المشتق الأول



الشكل 12 - 3 منحنى المشتق الثاني الناتج عن منحنى المعايرة الكيموية

(العمود VII) يتغير متوسط الحجم (العمود VIII). إذن تعطي قسمة العمود VII على العمود (VII) للمشتق الثاني، d^2E/d^2V (العمود IX) ولرسم منحنى المشتق الثاني يستخدم متوسط الحجمين المتتاليين (العمود X) اللذين استعملنا في رسم المشتق الأول (العمود VI). انظر الشكل 12 - 3 وهنا أيضاً نقوم ببعض الاستقراء، ولكنه أقل أهمية منه في منحنى المشتق الأول. وقد اعتدلت القيمة 35.58 مل من أجل نقطة النهاية. ونحن هنا أيضاً نقول في إيراد هذه القيمة إلى أقرب 0.01 مل. وكذلك، بما أن زيادات الحجم للمضافة متساوية، فإن V_{2eq} ثابت، وكان بالإمكان رسم العمود VII وليس العمود IX لتوفير الجهد في الحسابات. على أن هذا ليس ممكناً، إذا لم تكن زيادات الحجم المضافة متساوية. انظر المرجع 4 (Carré and Huff) بشأن مناقشة المشتق الثاني ومنحنياته.

وينبغي في كلا الطريقتين أن لا تكون زيادة الحجم كبيرة فلا يكون عدد النقاط حول نقطة النهاية غير كافٍ. فإذا كانت الزيادات صغيرة، بما يكفي، عندئذ قد يكون استقراء منحنيات المشتق الثاني غير ضروري، لوجود نقطتين أو أكثر على الجزء المستقيم من المنحنى الذي يمر من الصفر. ومن جهة ثانية على الزيادات أن لا تكون ضئيلة جداً كيلا تقع ضمن الخطأ التحريسي المرتكب في قياس الحجم. عادةً يزيد عدد النقاط المقاسة عما هو مبين هنا، وبالطبع لا نلجأ لهذه الزيادة الضعيفة في الحجم إلا بمحور نقطة النهاية. وفي بعض الممارات يكون انقطاع الكومون كبيراً بما يكفي للاحظ مقلل تغير الكومون مع إضافات حجم متساوية وأن توخذ نقطة النهاية على أنها النقطة ذات التغير الأكبر. كذلك قد يكون من الأسهل أحياناً إجراء المعايرة حتى كومون نقطة النهاية فحسب والتي سبق أن عينت بالحساب أو تجريبياً من منحنى للمعايرة المقيس.

يجب إيراد كلمة تحذير تتعلق بالطرائق التفاضلية. فالمشتقات تميل إلى زيادة الضجيج أو تبهر نقاط السمطيات، وتسوء الحالة أكثر في المشتق الثاني. لذلك إذا كانت للمعايرة عرضة للضجيج أو انحراف الكومون فالمفضل استخدام طريقة للمنحنى المباشر.

في كل مرة لحسب المشتق
يستخدم الضجيج.

منحنيات غران في تعيين نقطة النهاية: Gran's Plots for End Point Detection

نفرض أننا عوضاً من رسم كومون الالكروود (الذي هو تابع لوغاريتمي للتركيز) بدلالة حجم الماير، رسمنا تركيز العينة المتبقي عند كل نقطة من نقاط المعايرة، سنحصل من حيث المبدأ على عطف مستقيم (بإهمال تغيرات الحجم)، يتناقص فيه التركيز إلى الصفر عند نقطة التكافؤ (بفرض أن توازن تفاعل المايرة يقع إلى أقصى اليمين). وهذا ناجم عن أنه لدى معايرة 20 % يبقى مقدار 80 % من العينة، وعند معايرة 50 % يبقى مقدار 50 %، ولدى معايرة 80 % يبقى 20 % من العينة وهكذا دواليك. (عملياً يجري رسم منحنى في منطقة نقطة النهاية). وبالمثل فإن تركيز الماير بعد نقطة التكافؤ يكون تابعاً خطياً للتركيز المتزايد يُستقرأ إلى التركيز صفر عند نقطة النهاية. لندرس معايرة أيون الكلور بمحلول نوات الفضة. وباستثناء جوار نقطة التكافؤ حيث قابلية الإخفاص تصبح ذات شأن بالمقارنة مع الكلور غير المتفاعل، بحسب تركيز الكلور في المحلول في أي نقطة من نقاط المعايرة من عدد المولات الابتدائية مطروحاً منها المولات التي تفاعلت مع $AgNO_3$:

$$[Cl^-] = \frac{M_{Cl} \cdot V_{Cl} - M_{Ag} \cdot V_{Ag}}{V_{Cl} + V_{Ag}} \quad (20 - 12)$$

ويعطي كومون الالكروود الانتقائي لأيون الكلور (بإهمال معاملات الفعالية) بالعلاقة:

$$E_{خلية} = k - S \log [Cl^-] \quad (21 - 12)$$

أو

$$\log [Cl^-] = \frac{k - E_{\text{عجلة}}}{S} \quad (22 - 12)$$

وبتموضع (20 - 12) في (22 - 12):

$$\log \left(\frac{M_{Cl} \cdot L_{Cl} - M_{Ag} \cdot L_{Ag}}{L_{Cl} + L_{Ag}} \right) = \frac{k - E_{\text{عجلة}}}{S} \quad (23 - 12)$$

$$(24 - 12) \quad \text{antilog} \left(\frac{k - E_{\text{عجلة}}}{S} \right) = M_{Cl} \cdot L_{Cl} - M_{Ag} \cdot L_{Ag} \quad (24 - 12)$$

ويعطي رسم $m_{\text{عجلة}}$ (التحولات) بدلالة الطرف الأيسر للمعادلة مستقيماً (القراءات مصححة من أجل تغيرات الحجم في الحسابات أعلاه)، يسمى بمنحنى غران (Gran) (انظر المراجع 5 - 7). تحصل نقطة التقاطع عندما يتحقق ميلي مول $Ag =$ ميلي مول Cl ، أي عندما يصبح الطرف الأيسر (المحور y) صفراً. وسيكون للمنحنى بمائلاً لذلك الموضوع في الشكل 12 - 4. يلاحظ تحذب بالقرب من نقطة النهاية نظراً لقابلية الإنحلال المحدودة لكلور الفضة، وهذا يعني أن حد تمام اللوغارتم لا

يحول منحني غران الاستجابة اللوغارتمية إلى منحني خطي.

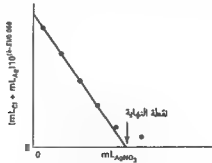
ينتهي إلى الصفر (إذ سينتهي الكيون عندئذٍ إلى اللانهاية)، لذلك يجري الاستقراء على عدة نقاط قبيل نقطة النهاية.

ويقتضي تطبيق المعادلة (12 - 24) إعطاء منحني غران معرفة الثابت k في معادلة نرنست وذلك لإنشاء التقاطع الصفري مع المحور y . ويمكن تعيين التقاطع (وكذلك الميل) من المحاليل للمعايرة.

يمكن كذلك إنجاز رسم منحني غران اختياريّاً بالعديد من الطرق. إذ يمكن إنشاء منحني معايرة بين الكيون وتركيز العينة المحلّلة يستعمل لتحويل قراءات الكيون مباشرة إلى تركيز، وعندئذٍ سيقابل تقاطع نقطة النهاية التركيز صفر على المحور y . أو يمكن باستخدام السلم اللوغارتمية على جهاز قياس الكيون (مقياس الـ pH)، قراءة قيم التركيز مباشرة وذلك بعد تدريج السلم بمحلول واحد أو أكثر من المحاليل المعايرة (يقابل كل 59 mV ميلي فولت تغيراً في التركيز قدره عشرة أضعاف) وبطريقة بديلة يمكن رسم تمام لوغارتم الكيون أو الـ pH ، بعد حسابه، بدلالة حجم المعايير عشرة أضعاف) (عز $\log C$, antilog $E_{\text{عجلة}}$) يقابل التقاطع في هذه الحالة الكيون المتيّن من أجل تركيز صفر للعينة المحلّلة.

يمكن كذلك الحصول على منحني غران الموافق لمعاير بعد نقطة النهاية (حيث يزداد هنا حد اللوغارتم خطياً من الصفر عند نقطة النهاية).

ويفضل هنا تعيين كيون التقاطع من معايرة الشاهد واستقراء الجزء الخطي من المحور y إلى صفر ميلي لتر.



الشكل 12 - 4 منحني غران كما يعطي بالمعادلة (24 - 24).

وينبغي تصحيح قيم ΔE للزغرامم، التي تتناسب مباشرة مع التركيز من أجل تفروات الحجم وذلك بضرب القيم للاحظة بالعامل $(V + v)/V$ حيث V هو الحجم الابتدائي و v هو الحجم المضاف.

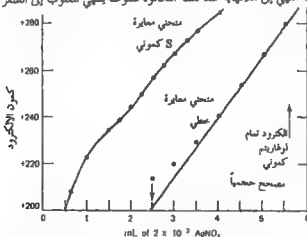
وتحتاز منحنيات غران، إلى جانب مخطيتها في أنها لا تتطلب قياسات حول نقطة النهاية حيث يميل الكيون إلى

الإغراف بسبب انخفاض مستوى تركيز الأيون قيد التحمين وحيث يلتزم بإضافة زيادات جد طفيفة من المعاير. ولا يحتاج هنا إلا لوضع نقاط على المستقيم بعيداً عن نقطة النهاية.

يبين الشكل 12 - 5 منحنى غران نموذجي، وذلك من أجل معايرة مقدار ضئيل من الكلور بأيون الفضة. يراقب الزائد من المعاير (الفضة) بالكروود Ag_2S . وبين الشكل منحنيًا متناسبًا مع تركيز المعاير (محور الرأسي على اليمين) بالإضافة إلى المنحنى الكيموني الاعتيادي ذي الشكل 8 (محور الرأسي على اليسار)، وبلاحظ حصول نقطة التواء صغيرة نتيجة للواكيز الضئيلة المستعملة. يستقرأ المنحنى للمستقيم ورجوعاً إلى المحور الأفقي لتحمين نقطة النهاية (بحري معايرة محلول شاهد ويستقرأ المنحنى الخطي إلى الحجم صفر ليعين المحور الأفقي بدقة). يدل الانحناء حول نقطة النهاية على قابلية لإحلال الراسب بقدر لا يستهان به وعلى تفكك المعقد وغير ذلك.

تحسب عدة فوائد من المنحنيات الخطية. إذ لا يحتاج إلا إلى عدد قليل من النقاط لتحمين الخط المستقيم، وتتحدد نقطة النهاية بسهولة باستقراء الخط إلى المحور الأفقي. ولا يحتاج للذقة في تعيين النقاط سوى في النقاط التي تبعد قليلاً عن نقطة التكافؤ، حيث يكون المحلول المعاير موجوداً بكمية زائدة تكفي لكبت تفكك ناتج المعايرة وحيث تكون استجابة الكروود سريعة لأن واحداً من الأيونات موجود بكمية زائدة نسبياً بالمقارنة مع كميته في نقطة التكافؤ. وتضمن نقطة النهاية، في حالة الالتواء الضئيل (الشكل 12 - 5)، بسهولة أكثر منحنى غران.

ويمكن أيضاً الحصول على منحنى من نمط غران برسم مقلوب منحنى المشتق الأول، أي $\Delta E/\Delta V$ بدلالة V . وبما أن $\Delta V/\Delta E$ ، في المعايرة التضاضلية، ينتهي إلى اللانهاية عند نقطة التكافؤ، فسوف ينتهي المقلوب إلى الصفر عند تقاطع المنحنيين،



الشكل (12 - 5) منحنى غران في معايرة 100 مل من محلول Cl^- تركيزه $5 \times 10^{-6} M$ ، بنوات الفضة باستخدام الكروود Ag_2S

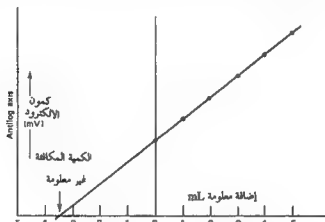
ينتج عن ذلك منحنى على شكل حرف V . يرسم هنا متوسط الحجم بين زياتين، كما في رسم منحنى المشتق الأول.

ينبغي تصحيح قيم $\Delta E/\Delta V$ من أجل تفروات الحجم للحصول على مستقيمتا (يتمدد $\Delta E/\Delta V$ خطياً على تفروات الحجم).

يمكن استعمال المشتق الأول في المعايرة لإنشاء منحنى غران.

وأكثر ما يكون المنحني من غط غران ملائماً في طرق "الإضافات المعيارية" أو "الإضافات الملوثة". إذ تفيد طرق الإضافات المعيارية في التدرج في الحالات التي يؤثر فيها جسم (Matrix) العينة، في إشارة العنصر المحلّل. وتتلخص الطريقة بحسب إشارة العينة، ثم يضاف إليها مقدار معلوم من المحلول المعياري ويقاس التغير الطاريء على الإشارة، وبذلك نحصل على تدرج بدلالة جسم العينة المجهولة ذاته، إذ يفترض أن يكون للجسم الأثر ذاته على كل من العينة والمحلول المعياري. وللذي يجري تنويجه هنا هو استجابة الألكود. وتكون الاستجابات في أغلب الطرق التحليلية تابعة خطياً للمجهول في العينة، في حين أنها في القياس الكيموني لوجارتمية. ويمكن بواسطة منحني من غط غران تحويلها إلى منحني خطي، مما ييسر الحسابات. ففي هذه الطريقة يسجل في البدء كمون العينة ثم يضاف إليها مقادير معلومة من المحلول المعياري ويقاس الكمون بعد كل إضافة. ترسم قيم تمام لوجارتم هذه القراءات كتتابع لمقدار المحلول المعياري المضاف، ويرسم أفضل المستقيمات بينها (مثلاً بالتطبيق وفق طريقة أصغر المربعات). ويعطى الاستقراء إلى المحلول الأتقي (المحدد من قياسات مماثلة على محلول "شاهد" مع الاستقراء إلى التركيز صفر). المقدار للكافيء من المجهول المحلّل في العينة (الشكل 12 - 8).

ولتحاشي الحاجة إلى تصحيح الحجم في طريقة الإضافات المعيارية هذه، تجري إضافات العيار بمحجم صغيرة وبتركيز عالية. مثلاً تؤدي إضافة 100 μ L من محلول معياري ذي تركيز 1000 ppm إلى عينة حجمها 10 mL إلى زيادة في التركيز قدرها 10 ppm، بينما لا تتجاوز زياد الحجم 1% فتهمل. ويشروط أن تكون زيادات التركيز مقاربة للتركيز المجهول. ويمكن أيضاً تطبيق الإضافات المعيارية، رياضياً، كما هو موضح في المثال التالي.



الشكل 12 - 8 طريقة الإضافة الملوثة باستخدام أوزان رسم غران

مثال (12 - 10): يمين تركيز أيون الكالسيوم في المصل باستخدام الكودون انتقائي الأيون. يبلغ كمون الألكود المقاس في العينة 217.6 mV +. ويصبح 228.8 mV بعد إضافة 100 μ L من محلول معياري تركيزه 2000 ppm إلى 2.0 مل من العينة. يفترض أن الاستجابة ترنسيتية (59.2/2) ميلي فولط لكل تغير في الفعالية قلده عشرة أضعاف، احسب تركيز أيون الكالسيوم في العينة.

الحل:

يستجيب الالكترود نرنستياً للتركيز لأن الوسط وقوة التأين لا يختلفان بين العينة والمحلول المعياري (انظر الفصل 11 القسم 11 - 8). يمكن أن نكتب

$$E = k + 29.6 \log [Ca^{2+}]$$

يخضع المعيار (0.100 مل) لدى إضافته إلى العينة (2.00 مل)، إلى تمديد قدره 1:20 ليعطي تركيزاً مضافاً قدره 100 ppm أو بدلة أكثر تجري التصحيح للتغير الطاريء على الحجم وقدره 5 % فيكون التركيز:

$$C = 2000 \text{ ppm} \times \frac{0.100 \text{ mL}}{2.10 \text{ mL}} = 95.2 \text{ ppm}$$

نفرض أن التركيز المجهول هو x مقدراً بالجزء في الأليون:

$$217.6 \text{ mV} = k + 29.6 \log x \quad (1)$$

$$226.8 \text{ mV} = k + 29.6 \log (x + 95.2) \quad (2)$$

نطرح (2) من (1):

$$-0.2 \text{ mV} = 29.6 \log x - 29.6 \log (x + 95.2)$$

$$-0.2 \text{ mV} = 29.6 \log \frac{x}{x + 95.2}$$

$$\log \frac{x}{x + 95.2} = -0.314$$

$$\frac{x}{x + 95.2} = 0.467$$

$$x = 83.5 \text{ ppm}$$

في حالة جهل الميل الحقيقي للالكترود يُلجأ إلى الإضافات المعيارية المتعددة لتحديد الشكل الحقيقي.

الأسئلة

- 1 - صف الطرق البصرية التي يمكن بها تعيين نقاط النهاية في معايرات الأكسدة والإرجاع.
- 2 - اذكر الفرق بين القياس اليودي والقياس اليودري.
- 3 - لماذا تجري المعايرات اليودية عادة في محلول معتدل بينما تجري المعايرات اليودية في محلول حمضي؟
- 4 - هل تتطابق نقطتا التكافؤ والنهائية في المعايرة بالرومغنات؟ اشرح والفرخ كيفية تصحيح الاختلافات الناشئة عن ذلك.
- 5 - اشرح وظيفة كاشف زيممان - راينهاردت في معايرة الحديد (III) بالرومغنات.

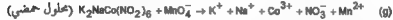
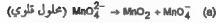
مسائل

موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع

6 - وازن التفاعلات التالية:



7 - وازن التفاعلات المائية التالية:



8 - يمزج حجمان متساويان من TiNO_3 بتركيز 0.20 M و Br_2 بتركيز 0.20 M في 1M من HCl . ما هو الكمون في المحلول (إزاء NHE)?

9 - احسب كمون المحلول (إزاء NHE) لدى مصارة 50 مل من Fe^{2+} تركيزه 0.100 M في HClO_4 تركيزه 0.100 M. محلول $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ تركيزه 0.0167 وذلك بعد الإضافات 10 و 25 و 50 و 80 مل من المحلول المعيار.

10 - احسب كمون المحلول (إزاء NHE) في معارة 100 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.10 M في H_2SO_4 تركيزه 0.50 M بمرمفات البوتاسيوم تركيزها 0.200 M عند إضافة 10.0, 50.0, 100 مل من المعيار. افترض أن H_2SO_4 كامل التأين.

كمونات نقطة التكافؤ

11 - ماذا سيكون الكمون لدى نقطة التكافؤ في معارة Fe^{3+} بـ Sn^{2+} ?

12 - اشتقت المعادلة 12 - 2 باستخدام نصفي تفاعل بقيمة n واحدة لكليهما. اشتق معادلة مماثلة للتفاعل التالي (المستخدم في المسألة 11) باستعمال قيم n المبدئية:



13 - اشتق معادلة مشابهة للمعادلة 12 - 2 من أجل التفاعل التالي، مع إدخال حد أيون الهيدروجين:



استعمل للمعادلة المشتقة في حساب كمون نقطة النهاية في المعايرة المذكورة في المثال 12 - 8 وقارن بالقيمة الناتجة في ذلك المثال في حساب الواكيز التوازنية.

14 - احسب فرق كمون كل من الخلايا التالية قبل التفاعل، وكذلك كمون كل من أنصاف الخلايا بعد التفاعل. احسب أيضاً ثوابت التوازن للتفاعلات:



الحسابات الكمية

15 - يقطر السيلينيوم من عينة ترابية تفوق 10.0 غ، على شكل رابع بروم ويجمع في محلول مائي ليحلله هناك إلى SeO_3^{2-} . يمين الأيون SeO_3^{2-} يحدوياً، فنحتاج لمعايرته إلى 4.5 مل من محلول التيوسلفات المعيارى. فإذا كان عيار التيوسلفات يساوي 0.049 ملغ من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{ml}$ ، فما هو تركيز السيلينيوم في التربة مقدراً بالجزء في المليون (ppm)?

- 16 - يرسب الكالسيوم في عينة من المصل حجمها 5.00 مل على شكل CaC_2O_4 بواسطة أوكزالات الأمونيوم. يذاب الراسب بعد ترشيحه في الحمض ثم يسخن المحلول الناتج وتمايز الأوكزالات بمحلول من KMnO_4 تركيزه 0.0010 M فيلزم 4.84 مل. احسب تركيز الكالسيوم في المصل مقدراً بالليبي مكافئ/ل.
- 17 - تحل عينة وزن 2.5 غرام وتحتوي على Na_2HASO_4 و As_2O_5 ومادة أخرى خاملة وتعادل إلى pH للاعتدال بزيادة من NaHCO_3 . يعاير $\text{As}(\text{III})$ بمحلول I_2 0.150 M، فيلزم 11.3 مل للوصول إلى نقطة النهاية. يحمض المحلول عندئذٍ حيث يكون جميع الزرنيخ الآن فيه بالحالة +5، HCl ، وتضاف زيادة من KI ، ثم يعاير المتحرر من I_2 بـ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تركيزه 0.120M فيلزم 41.2 مل. احسب النسبة المئوية من As_2O_5 و Na_2HASO_4 في العينة.
- 18 - إذا كان يتفاعل 1.00 مل من محلول KMnO_4 مع 0.125 غراماً من Fe^{2+} ، وإذا كان يتفاعل 1.00 مل من محلول $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ مع 0.175 مل من محلول KMnO_4 ، احسب عدد الليبي لبيونات من محلول NaOH ذي التركيز 0.200 M الذي سيتفاعل مع 1.00 مل من الأوكزالات الرباعية (البروتونات الثلاثة في الأوكزالات قابلة للمعايرة).
- 19 - بعين تحتوي نفاية مصنع لمحجوة الورق من الكيريت بواسطة الكزود انتقالي للكيريت بطريقة التدرج بالإضافات المعيارية. تمدد عينة حجمها 10.0 مل بالماء لتصبح 25.0 مل فتعطي قراءة كمون تساوي 218.4- ميلي فولط. وتعطي عينة أخرى حجمها 10.0 مل مضافاً إليها 1.0 مل من محلول كيريت معياري تركيزه 0.030 M قراءة كمون قدرها 224.0- ميلي فولط وذلك بعد تمديد الماء بالماء إلى 25.0 مل. احسب تركيز الكيريت في العينة.

مصفحات غمران

- 20 - بين مبتدأً بصيغة K_a للحمض الضعيف HA وتبدل حجور المعايير لـ $[\text{HA}]$ و $[\text{A}^-]$ ، أن العلاقة التالية يمكن تطبيقها حتى نقطة التكافؤ في معايرة HA بأساس قوي B:

$$V_B (H^+) = K_a (V_{\text{نقطة التكافؤ}} - V_B) = V_B 10^{\text{pH}}$$

- حيث V_B هي حجم الأساس المضاف و نقطة التكافؤ هي الحجم المضاف لدى نقطة التكافؤ. يعطي للمنحنى المرسوم بين V_B و $V_B 10^{\text{pH}}$ مستقيماً ميله يساوي $-K_a$ ونقطة تقاطعه تقابل نقطة التكافؤ.

VOLTAMMETRY AND ELECTROCHEMICAL SENSORS

القياسات الفولطية والمخسبات الكهروكيميائية

تتضمن الطرق الكهروكيميائية بعضاً من أكثر التقنيات الآلية دقة وحساسية. تعتمد هذه الطرق على أكسدة العينة المحللة أو إرجاعها لدى الكثرود ملائم ثم الربط بين كمية الكهرباء (مقدار التيار) المصروفة في التحليل الكهربائي وبين كمية العينة المحللة. وقد يكون التحليل الكهربائي تاماً، كما في الطرق الوزنية الكهربائية أو الطرق الكولونية. وتناسب هذه الطرق عادة العينات ذات المقادير الكبيرة، مثلاً تلك العينات التي تحتوي على ميلي مول من المادة المحللة مع إمكانية قياس المقادير الأقل في بعض الحالات. وقد يكون جزء العينة المحلل كهربائياً محلولاً جداً، وربما مهمل في واقع الأمر، كما في تقنية التيار - فرق الكمون في القياس الفولطية، إذ يمكن قياس كميات من مرتبة الميكرومول أو أقل من ذلك. وبما أن الكمون الذي تراكم عنده عينة مجهولة أو ترجع يعتمد على نوعية المادة، يمكن تحقيق الانتقائية في طرق التحليل الكهروكيميائية بالاختيار المناسب لكمون التحليل. ونظراً لاتصاف هذه الطرائق بالنوعية والتحديد، فلا حاجة للفصل للسبق في أكثر الأحيان، ولذلك فهي طرائق تحليل تتصف بالسرعة.

سنناقش في هذا الفصل طرائق القياس الفولطية والمخسبات الكهروكيميائية المرتبطة بها، بما فيها الالكترودات المعدلة كيميائياً. وتستخدم تقنية القياسات الفولطية (voltammetry) في التحليل الكهربائي الميكروني الكثروداً ميكروبياً. ويتم هنا مسح الكمون حيث يعطي محلول محدد للعينة المجهولة تياراً حديداً عند كمون معين، في مجال الميكرو أمبير أو أقل، يكون متناسباً مع تركيز المادة المجهولة. أما القياسات الأمبيرية (Amperometry) فهي تطبيق للقياسات الفولطية عند كمون محدد، بهدف تتبع تغير تركيز المادة المحللة، مثلاً أثناء معايرتها، بتتبع تغير التيار. تشكل القياسات الأمبيرية أيضاً أساس بعض المخسبات الكهروكيميائية.

ونصف هنا بالتفصيل كلاً من هذه التقنيات. وسيكبر من المفيد مراجعة الفصل 11 المتعلق بالقياسات الكمونية قبل قراءة هذا الفصل.

13 - 1 القياسات الفولطية: Voltammetry

إن القياس الفولطية هو في أساسه عملية تحليل كهربائي على مستوى ميكروي، باستخدام الكثرود ميكروي عامل (مثلاً سلك من البلاتين). وكما يدل عليها اسمها فهي تقنية تيار - فرق كمون. يغير كمون الالكترود الميكروي العامل (بالمسح ببطء) ويسجل التيار الناتج كتابع للكمون المطبق. ويسمى للنتيجة الناتجة: الفولتاموغرام (voltammogram). ولدى وجود مادة فعالة كهربائياً (قابلة للأكسدة أو للإرجاع) يتسجل التيار عندما يصبح الكمون المطبق سالباً أو موجباً بمقدار يكفي لتحليل المادة كهربائياً. [اصطلاحاً يكون تيار الإرجاع الكاثودي موجباً +، وتيار الأكسدة الأنودي سالباً -]. فإذا كان المحلول ممدداً فيصير التيار إلى قيمة حدية، لأن المادة المحللة لا تستطيع التفوذ إلى الالكترود والتحلل

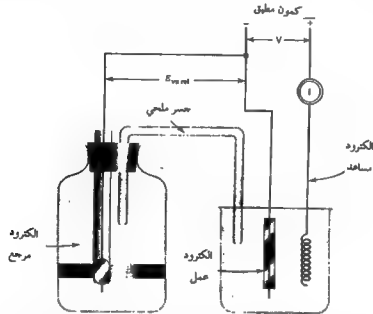
في القياس الفولطمي، يمسح الكومون لدى الكودود ميكروي لوجيع القيمة أو تناكسد لدى كمون معين. ويزداد التفهار متناسباً مع تركيز المادة المحللة.

كهربائياً هناك إلا بسرعة محددة، تتعلق بتركيزها. وسوف نرى فيما يلي أن التيار الحدي متناسب مع تركيز العينة المحللة. ويبقى الالكودود الميكروي التيار ضمن حدود بضعة ميكروأمبيرات أو أقل، أي أن تركيز مادة الاختبار في المحلول، يبقى عملياً، في أغلب التطبيقات ثابتاً بعد تسجيل المنحنى الفولطمي.

خلية القياس الفولطمي: The Voltammetric Cell

تتألف خلية القياس الفولطمي من الالكودود الميكروي العامل، والكودود مساعد والكودود مرجع، ويكون الأنصهر عادة الكودود SCE. ويستخدم مثبت الكومون (potentiostat) للتحكم في الكومون. يسجل تيار الالكودود العامل كتابع لكومونه المقس إزاء الالكودود المرجع، ولكن يطبق فرق الكومون ويقاس التيار بين الالكودودين العامل والمساعد. كما في الشكل

1 - 13



الشكل 13 - 1 تجهيزات القياس الفولطمي

وبهذه الطريقة يكون منحنى التيار - فرق الكومون في منأى عن تأثير مقاومة المحلول التي تؤدي إلى نشوء هبوط IR (هبوط كموني) بين الالكودودين العامل والمساعد، كما هو الحال في التحاليل اللامائية. أما الكومون المسجل فهو الذي بين الالكودودين العامل والمرجع عندما لا يكون هناك عملياً مرور للتيار.

منحنى التيار - فرق الكومون: The Current - Voltage Curve

انظر المسألة 11 - 4 والشكل 11 - 5 في الفصل 11 من أجل تحويل الكمونات من الكودود مرجع إلى آخر.

تنسب الكمونات في القياس الفولطمي، اصطلاحاً، إلى الكودود الكالوميل المشبع (SCE). ويمكن استخدام العلاقات التالية لتحويل الكمونات المنسوبة إلى SCE إلى ما يقابلها من كمونات منسوبة إلى NHE، والعكس بالعكس:

$$E_{\text{vsSCE}} = E_{\text{vsNHE}} - 0.242$$

(1 - 13)

تستخدم هذه العلاقة لحساب الكمون اللازم للتحليل الكهربائي لأيون قيد الاختبار لدى الكروود ميكروي. نفرض مثلاً أن لدينا محلول نترات الكاديوم 10^{-3} M في خلية اختبار مع الكروود ميكروي من الكربون ولنطبق فرق كمون بين الألكروودين العامل والمساعد، جاعلين الألكروود الميكروي سالبا بالنسبة لل SCE. سيكون تقابل الألكروود كما يلي:



إن خلية القياس القبولي لا تبدو أن تكون خلية تحليل كهربائي الفضايل الكهر كيميائي فيها، نتيجة للكون للطق، هو عكس الفضايل الملقائي (كما في الخلية الغلفاني). انظر الفصل 10 القسم 2.

ويمكن حساب القيمة الأصغرية لكمون الألكروود العامل كي يبدأ في إرجاع الكاديوم (ال SCE للماكسة اللازمة لإرغام التفاعل على الحدوث) من معادلة نرنست (الفصل 11):

$$E_{\text{vs SCE}} = -0.403 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{10^{-3}} = -0.556 \text{ V} \quad (3 - 13)$$

يدعي هذا "كمون التفكك". ومع تجاوز الكمون المطبق قيمة كمون التفكك، سيزداد التيار عتياً وفق قانون أرم:

$$i = \frac{E}{R_{\text{التيار}}} = iE \quad (4 - 13)$$

ومع تقدم عملية التحليل الكهربائي، يصبح المحلول بمحور الألكروود فقراً بالأيونات نتيجة لإرجاعها، مودياً إلى تدرج في التركيز بين سطح الألكروود وبقية المحلول. وطالما أن الكمون المطبق صغير فإن الأيونات من بقية المحلول يمكن أن تنتشر بسرعة كافية إلى الألكروود للحفاظ على تيار التحليل الكهربائي. ولكن مع ازدياد الكمون يزداد التيار، مودياً إلى ازدياد تدرج التركيز وهكذا فإن على الأيونات أن تنتشر بسرعة أكبر كي تحافظ على التيار. ويكون تدرج التركيز، وبالتالي سرعة الانتشار متناسباً مع التركيز في بقية المحلول. وبما أن المحلول ممدد فسوف يصل الكمون بالنتيجة إلى قيمة تصبح

مصل إلى التيار الحدي لأن العينة تجري تحليلها كهربائياً بالسرعة ذاتها التي يمكن أن تنتشر بها إلى الألكروود.

فيها سرعة الانتشار أعظمية حيث ترجع معها جميع الأيونات بالسرعة ذاتها التي يمكن أن تنتشر بها إلى سطح الألكروود. وهكذا يتم الوصول إلى قيمة "التيار الحدي" i_L ، وعندها لا تؤدي زيادة الكمون إلى أية زيادة في التيار.

يوضح الشكل 13 - 2 منحني تيار - فرق كمون نموذجي. فإذا حُرِّك المحلول أو دُور الألكروود صار المنحني بشكل الحرف S (المنحني هـ). أي أن التيار الحدي يبقى ثابتاً حالاً بنشأ. والسبب في هذا يعود إلى أن "طبقة الانتشار" أو ثعانة تدرج التركيز الذي يجب أن ينتشر عبره المركب المخلّ يثقى ثابتة وصغيرة نظراً لأن المركب يتم حله باستمرار إلى جوار الألكروود بانتقال الكتلة (التحريك). أما إذا كان الألكروود ثابتاً والمحلل مستقراً فسوف تمتد طبقة الانتشار عبر المحلول مع مرور الزمن، لينجم عن ذلك تناقص التيار الحدي بشكل أسّي مع الزمن ونشوء موجة "قيمة" كما في المنحني (ب).

يمكن استعادة المحلول دون تغيير في تركيزه بعد القياس القبولي بسبب صفه التيار المثل.

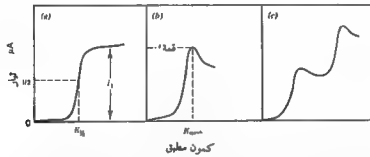
ولهذا السبب زلغوه يجري المسح باستخدام الكروودات ميكروية ثابتة وبسرعة محددة، 50 mV بالثانية. (في واقع الأمر، وحتى في المحاليل التي يجري تحريكها بميل الموجة إلى أن تكون "قيمة" بعض الشيء).

وبالرغم من أن كمون التفكك اللازم للبدء في التحليل الكهربائي يتغير قليلاً مع التركيز، فإن الكمون الذي يساوي عنده التيار نصف قيمة التيار الحدي مستقل عن التركيز. يدعى هذا الكمون "كمون منتصف الموجة" $E_{1/2}$ ، وهو مقدار ثابت يتعلق بالكمون المهياري أو الكمون الصفي لزوجي الأكسدة - الإرجاع، وهكذا تفيد القياسات الفولطية كأداة كيفية في تعريف المواد القابلة للأكسدة أو للإرجاع.

يدعى الالكزود الذي يعتمد كمونه على التيار "الالكزود القابل للاستقطاب". فإذا كانت مساحة الالكزود صغيرة وجرى بلوغ التيار الحدي فيقال حينئذ إن الالكزود "متزوع الاستقطاب" depolarized. لذلك فإن المادة التي ترجع أو تتأكسد لدى الكزود ميكروي تسمى "نازعة الاستقطاب".

الأكسدة أو الإرجاع الخطويان: Stepwise Reduction or Oxidation

يمكن لمادة فعالة كهربائياً أن ترجع إلى حالة - أكسدة أدنى لدى كمون معين ثم ترجع بعدئذٍ إلى حالة أكسدة أدنى من سابقتها عند وصول الكمون إلى قيمة لعمى أكثر سلبية. مثلاً يرجع النحاس (II) في محلول الأمونيا لدى الكزود من الغرافيت إلى معقد نحاس (I) - نشادر ثابت عند 0.2 V - إزاء SCE، ثم يرجع هذا المعقد بدوره إلى المعدن عند 0.5 V -.



الشكل 13 - 2 أنماط مختلفة لحسيات القياسات الفولطية. (أ) محلول محرك أو الكزود دواو (ب) محلول ساكن (ج) إرجاع خطوي (أو أكسدة) للقيمة أو فرج مركبين فعالين كهربائياً (محلول ساكن).

تتألف كل عملية من خطوة إرجاع ذات الكزود واحد. ويلاحظ في مثل هذه الأحوال، تسهيل موجتين فولطيتين متتابعتين كما في الشكل 13 - 2 للنحى C. وتكون الارتفاعات النسبية لهذه الموجات متناسبة مع عدد الالكزونات المتضمنة في الإرجاع أو الأكسدة. لذا سيكون للموجتين، في هذه الحالة، ارتفاع متساوٍ.

وعندما يمرى المحلول على مادتين فعاليتين كهربائياً، أو أكثر، ترجع كل منهما لدى كمون يختلف عن الآخر، عندئذٍ سيحصل إرجاع خطوي مشابه. فمثلاً يرجع الرصاص لدى كمونات أكثر سلبية من 0.4 V - بالنسبة لـ SCE $(\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-)$ ، ويرجع الكاديوم لدى كمونات أكثر سلبية من 0.6 V - $(\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^-)$. وهكذا فإن المحلول المحتوي على مزيج من هاتين المادتين سيعطي موجتين فولطيتين لدى الكزود الغرافيت، أولاًها للرصاص عند

0.4 V - والآخرى لدى 0.6 V - لأجل الكاديوم. وسيكون ارتفاع كل من القمتين متناسباً مع التراكيز النسبية للمادتين ومع قيم n النسبية للمتضمنة في إرجاعهما أو أكسدتهما.

يتناسب ارتفاع الموجة الفولطية مع عدد الالكزونات في تفاعل التحليل الكهربائي.

يمكن تعيين مزائج المواد الفعالة كهربائياً من أمواجها الفولطية الخطوية. ويشترط أن يكون الفرق بين قيم $E_{1/2}$ مساوياً $0.2 V$ على الأقل ليتحقق التفريق الجيد. أو إذا تساوت قيم $E_{1/2}$ فالذي يحصل عندئذ هو قمة مركبة وحيدة، تساوي في ارتفاعها مجموع الأمواج الفردية. وإذا جرى إرجاع مركب رئيسي تركيزه أعلى بكثير من هذه المواد (أو تأكيد في المسح الأنودي) وذلك قبل المادة (أو المواد) المجهولة المعنية فسوف تمحوب موجته الموجات اللاحقة وربما لاتصل إلى التيار الحدتي. وفي مثل هذه الأحوال يجب إزالة معظم المادة للتدخل قبل القيام بالتحليل. ويتضمن الإجراء الشائع القيام بتحليل كهربائي مسبق للمادة المتداخلة لدى الكزود ماكروي، باستخدام التجهيزات في الشكل 13 - 1 ، عند كمون يوافق عتبة plateau التيار الحدتي للمادة المتداخلة على أن يكون هذا الكمون غير كاف لتحليل المادة للقيسة. وبالمثل يمكن للأكسدة الخطوية أن تحدث معطية أمواجاً عطفية أنودية.

الكهرليت الداعم: The Supporting Electrolyte

لقد فرضنا سابقاً أنه عندما يوجد تدرج تركيز في محلول ساكن، فإن السبيل الوحيد لوصول الأيون المقابل للإرجاع إلى الألكزود هو بالانتشار. كذلك يمكنه الوصول إلى سطح الألكزود بالتعاطب أو بالتناثر الكهربائي (الكولوني).

وسيكون سطح الألكزود مشحوناً سلباً أو إيجابياً، بحسب الكمون المطبق، وستقوم هذه الشحنة السطحية إما برفع الأيون المنتشر عن سطح الألكزود أو جذبها إليه، وسيؤدي هذا الأمر إلى زيادة أو نقصان التيار الحدتي، الذي يسمى "تيار المصرة". ويمكن التخلص من تيار المصرة بإضافة تركيز عال من كهرليت داعم من مادة حاملة كثرات البوتاسيوم مثلاً ، بتركيز يساوي أو يزيد 100 مرة عن تركيز مادة الاختبار. فأيون البوتاسيوم لا يرجع إلا لدى كمون شديد السلبية ولا يتداخل في التحليل. ويؤدي التركيز العالي للأيونات الحاملة عملياً إلى إزالة قوى التعاطب والتناثر بين الألكزود والمينة، إذ يتم جذب ودفع الأيونات الحاملة عرضاً عنها، دون أن تخضع مع ذلك لعملية التحليل الكهربائي.

الكهرليت الداعم هو كهرليت "عادل" يركز على تقليل شدة وجذب أيونات المينة لدى الألكزود للشحن.

ومن الأسباب الأخرى لإضافة كهرليت داعم إنقاص هبوط الخلية iR ، ويضاف لهذه الغاية عادة حوالي $0.1 M$ من الكهرليت الداعم. ويصح هذا في جميع التقنيات الكهركيميائية باستثناء القياسات الكمونية. ويتم عادة اختيار الكهرليت الداعم لإعطاء شروط مثالية من أجل التحليل المطلوب، كالدقاية عند pH مناسب أو التخلص من التدخل بإجراء تعقيد انتقائي لبعض المركبات في المحلول. وعندما يحصل تعقيد أيون معدن، فإنه عموماً يثبت تجاه التحليل الكهربائي ويتزاح منتصف موجته الفولطية إلى كمونات الإرجاع الأكثر سلبية. ومن المركبات المعقدة الشائعة الاستعمال، الظروف والسيترات والسايانيد والنشادر و $EDTA$

الأكسدة أو الإرجاع اللاعكوس: Irreversible Reduction or Oxidation

إذا أرجعت مادة أو تأكسدت بشكل عكوس فسيعب كمون منتصف موجتها بالقرب من الكمون القياسي لفضاع الأكسدة - الإرجاع. أما إذا أرجعت أو تأكسدت بشكل لا عكوس فإن آلية انتقال الألكزود لدى سطح الألكزود تتضمن خطوة بطيئة ذات طاقة تنشيط عالية. لذلك فإن مزيداً من الطاقة ينبغي تقديمه للألكزود كي يجري التحليل الكهربائي بسرعة مقبولة. وتكون هذه الطاقة على شكل مزيد من الكمون المطبق الذي يسمى "فوق كمون التنشيط" $activation overpotential$. ولذلك ستكون $E_{1/2}$ أكثر سلبية من الكمون المعياري في حالة الإرجاع، أو أنها ستكون أكثر

إيجابية من الكُمون المعيارى في حالة الأكسدة. وتكون الموجة اللاعكوسة أكثر اتساعاً من الموجة العكوسة. ومع ذلك يبقى شكل الموجة الناتجة كحرف S، وتباورها الانتشاري يبقى ذاته كما لو كانت عكوسة، لأن لا يُحدَّ سوى بسرعة الانتشار باتجاه سطح الألكترود.

مجال الكُمون العامل: The Working Potential Range

يعتمد مجال الكُمون الذي يمكن ضمنه استعمال التقنيات الفولطية، على مادة الألكترود والمذيب والكهرليت الداعم وحوضه المحلول. فإذا استخدم الكُرود من البلاتين في محلول مائي فإن الكُمون الإيجابي الحديسي سيكون مساوياً كُمون أكسدة الماء ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$)، إلا إذا اُخترى الكهرليت الداعم على أيون أسهل أكسدة (مثلاً Cl^-)، و E_0 لنصف تفاعل الماء هو حوالي $+1.0\text{ V}$ إزاء SCE، وبالتالي فإن الكُمون الإيجابي الحديسي هو تقريباً $+1.0\text{ V}$ إزاء SCE، بحسب الـ pH. أما الكُمون الحديسي السالب فيكون ناجماً عن إرجاع أيونات الهيدروجين. وللبلاتين فوق كُمون هيدروجيني

يرجع الماء واليوتونات بسهولة لدى الكُرود البلاتيني، مما يهد من مجال الكُمون السالب المفضل إلى -0.1 V إزاء SCE.

منخفض في كثافات التيار الصغيرة، وبالتالي سيحدث هذا الإرجاع عند -0.1 V تقريباً. إزاء SCE. وما أن الأوكسجين لا يرجع لدى هذه القيمة من الكُمون فليس من الضروري أن يزال من المحلول إلا إذا كان يتدخل كيميائياً.

تستخدم الألكترودات الكربونية عادة في القياسات الفولطية. علماً أن كُمونها الموجب الحديسي بشكل أساسي هو ذاته للبلاتين، ولكن بالإمكان الوصول إلى كُمونات أكثر سلبية لأن للهيدروجين فوق كُمون أعلى نسبياً من الكربون. ويمكن استخدام كُمونات تساوي -1 V أو أكثر إزاء SCE، وذلك أيضاً بحسب قيمة pH المحلول، ويتغير مع كُمونات أكثر

يمكن الوصول إلى كُمونات سالبة $V = -1$ إزاء SCE باستخدام الكُرود كـ $\text{V} -2$ باستخدام الكُرود قطرات الزئبق. وينبغي إزالة الأوكسجين في القياسات الأعلى من -0.1 V . يحقق ذلك بقوة الأزرار في المحلول.

سلبية من -0.1 V إزاء SCE، إزالة الأوكسجين من المحلول لأنه يرجع كيميائياً. ومن مخاطر الكُرودات الكربونية أنها ليست عرضة لمشاكل تشكيل الأكسيد على السطح كما في حالة الكُرودات البلاتينية. وفي حين يمكن استعمال الكُرودات الكربونية لدى كُمونات سلبية إلى حد بعيد، فإن الكُرود الزئبقي المتقط (DME) يفضل عادة عليه لأن هذا الأخير يتمتع بتكرارية أفضل. وينجم هذا عن التجديد المستمر لسطح الألكترود (قطرات الزئبق صغيرة تتساقط من أنبوب شعري موصول بخزان للزئبق). وتسمى التقنيات التي تستخدم الكُرود الزئبقي للمتقط بالرسم الاستقطابي polarography.

تستخدم القياسات الفولطية ذات الألكترود الصلب بشكل واسع في أكسدة المواد عند كُمونات موجبة معتدلة، كما أنها مفيدة أيضاً في التعامل مع المواد السهلة الإرجاع. ومع ذلك فإن التكرارية ليست مصونة دائماً لأن الملاحظات السطحية للألكترودات ليست قابلة للتكرار وهي عرضة للتآكل. لذلك تفضل تقنية الرسم الاستقطابي في الحالات التي يصلح فيها استعمالها.

13 - 2 القياسات الأمبيرومترية: Amperometry

القياسات الأمبيرومترية هي تطبيق للقياسات الفولطية لدى كُمون ثابت لتحري التغيرات في التيار כתابع لتركيز الأنواع

الفعالة كهربائياً، كما في المعايرة، مثلاً، لتحديد نقطة النهاية. وسوف نشير إلى بعض الأمثلة النموذجية في المناقشات التالية.

المعايرات الأمبرومترية: *Amparometric Titrations*

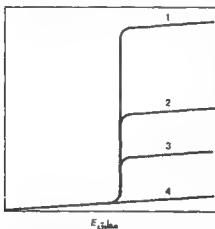
تتماثل من حيث المبدأ القياسات الأمبرومترية مع القياسات الفولطية. ففي المعايرات يقاس التيار الحدي للموجة الفولطية في عدة نقاط من المعايرة.

في المعايرات الأمبرومترية يطبق كيون ثابت للجهد الجهد الحدي بدلالة الزمن.

لندرس معايرة أيون الفضة بالكور، يزول مع إضافة الكلور أيون الفضة من المحلول وبالتالي يتناقص التيار الحدي لموجة الفضة الفولطية عند رسم المخطط الفولطي الفولطا موزم. ويوضح الشكل 13 - 3 هذا السلوك. فارتفاع الموجة يتناقص إلى الصفر عند نقطة انتهاء المعايرة، إذ تكون الفضة قد أزيلت بكاملها من المحلول، أما بعد نقطة النهاية فلا تلاحظ أية موجة للفضة. وبين الشكل 13 - 4 رسماً لموجة الفضة Δ بدلالة حجم المادة المضافة في المعايرة ويلاحظ وجود تيار متبق ضايل بعد إزالة الفضة بالكامل.

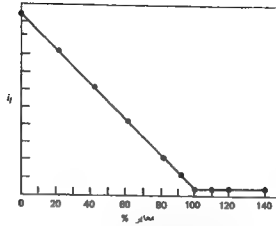
ليس من حاجة لتحديد نقطة النهاية بمنتهى الدقة. إذ يتم استقراء التيار على كلا جانبي نقطة النهاية ويوجد التقاطع على أنه هذه النقطة. ولن يكون تغير التيار خطياً مع حجم المضاف من مادة المعايرة بسبب التمدد، مما يؤدي إلى حصول إختنا. لذلك ينبغي تصحيح التيار المقاس من أجل تغيرات الحجم أثناء المعايرة كي نحصل على خط مستقيم:

$$I_{\text{مصحح}} = I \left(\frac{V + v}{V} \right) \quad (13 - 5)$$



الشكل 13 - 3. مخططات فولطية غول للنتيجة للمعاير بالكلور المنحني
معايراً بنسبة 0 ٪. المنحني 2 معايراً بنسبة 50 ٪. المنحني 3 معايراً
بنسبة 75 ٪. المنحني 4 معايراً بنسبة 100 ٪

حيث يمثل V الحجم الأصلي للينة و v الحجم المضاف. وسيكون هناك عادة بعض التغير للقيم عند نقطة النهاية، لا سيما في المحاليل الملسدة بسبب قابلية الإختلال المحدودة لكلور الفضة في هذه الحالة.



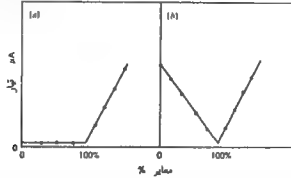
الشكل 13 - 4 منحنى المعايرة أميروية

عملياً يكون من الأسهل إنشاء منحنى فولطي كامل بعد كل إضافة للمادة المعايرة. أو يمكن تطبيق كمون ثابت يقع على عتبة الموجة (التيار الحدّي) ثم يقاس التيار عند هذا الكمون.

ومن الممكن الحصول على منحنيات معايرة بأشكال مختلفة، بحسب السلوك الفولطي لكل من المادة المحلّلة، والمادة المعايرة، والناتج، والكمون المطبق. فإذا أجريت المعايرة السابقة بالعكس، فسيبقى التيار قريباً من الصفر حتى نقطة النهاية ثم يزداد خطياً عندما تضاف زيادة من المادة المعايرة (الفضة). وإذا أعطى كل من العينة والناتج موجة إرجاع فولطية عند الكمون المطبق، عندئذٍ يحصل على منحنى معايرة بشكل الحرف V (مقلوبة من أجل الموجات الأنودية). مثلاً، يمكن معايرة أيون الرصاص بأيون الكرومات ($Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$). فأيون الكرومات ترجع عند 0.5 V إزاء SCE، أما

(a) في جميع المادة للمعايرة فقط
(b) يرجع كل من المادة للمعايرة والعينة المحلّلة

الرصاص فلا يرجع إلا عند كمونات أكثر سلبية من 0.4 V. فإذا أجريت معايرة أميروية باستعمال DME لدى 0 V، سيكون منحنى المعايرة شبيهاً بذلك المعطى في الشكل 13 - 5 (a).



الشكل 13 - 5 المعايرة الأميروية للكرومات بأيون الرصاص (a) لدى 0 V إزاء SCE (b) لدى 0.5 V إزاء SCE.

يعود ارتفاع التيار بعد نقطة النهاية إلى زيادة الكرومات المضافة. أما إذا كان الكمون المطبق يساوي 0.5 V - فالمنحنى الناتج هو b، والتيار قبل نقطة النهاية يعود لأيون الرصاص، الذي يتناقص تركيزه أثناء المعايرة أما بعد نقطة النهاية فهو يعود لزيادة من الكرومات المضافة، التي ما تزال ترجع عند 0.5 V. يتم الحصول على نقطة نهاية حادة عند 0.5 V -، ولا

يحتاج المحلول عند 0 V إلى نزع الهواء لأن الأوكسجين لا يرجع عند هذا الكمون، وليس هناك من حاجة سوى لوصف DME و SCE معاً على التسلسل بواسطة مقبلي غلفاني (أي لا يحتاج إلى منبع كمون خارجي عند 0V).

وإذا كانت العينة تعطي موجة كاثودية ولكن للمادة المعيرة تعطي موجة أنودية، فلن يحصل في هذه الحالة انقطاع ويسجل تيار كاثودي متناقص مع تقدم المعيرة ليصل إلى الصفر عند نقطة التكافؤ. ومع إضافة زيادة من المادة المعيرة يستمر التيار بالتشبع في الاتجاه نفسه، أي سيسجل تيار أنودي متزايد، مثلاً عند معايرة Fe^{3+} بـ Fe^{2+} Ti^{3+} $Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ يتأكسد Ti^{3+} للمعيار عند الكمون نفسه الذي يرجع عنده Fe^{3+} ويحصل على منحني معايرة عند هذا الكمون يشبه ذلك الموصوف أعلاه. وفي حالات مثل هذه ينبغي تحديد نقطة النهاية من حجم المادة المعيرة عند قراءة صفر التيار (في الواقع تستعمل قراءة التيار المتبقي أو تيار الخلفية لدى الكمون المطبق)، إلا إذا كانت معاملات الانتشار للنوع المحلل والمادة المعيرة مختلفة بما يكفي لإعطاء تغير في الميل بعد نقطة التكافؤ.

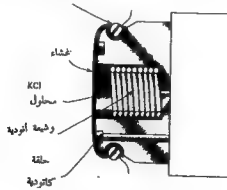
وكما في القياسات الفولطية، يجب استعمال كهروكود داعم في المعيرة الأمبروية، وإذا استعمل الكهروكود الرقيق المتقطع كالكهروكود مشعر فينبغي نزع الهواء من المحلول. ويستخدم عادة الكهروكود دوكر من البلاتين (RPE) عبارة عن سلك من البلاتين ملحوم إلى أنبوب زجاجي، يتور أثناء المعايرة) وذلك من أجل الكمونات الأكثر إيجابية، ولا يلزم في أكثر الأحيان نزع الأوكسجين من المحلول.

إن المعايير الأمبروية حساسة بما يكفي لتستعمل للكشف عن نقاط نهاية للمعايرات في تراكيز $10^{-6} M$ أو أقل. ومن ميزات هذه التقنية التي تفرق المعايير الكمونية أن استجابة الكهروكود أكثر سرعة، لا سيما في المحاليل الممددة وبالقرب من نقطة النهاية، وتكون المنحنيات خطية، مما يجعل تعيين نقطة النهاية أكثر سهولة. كذلك فإن تسمم الكهروكود مشكلة

ليس ذات شأن كبير (يجدر القول إن منحنيات غران الكمونية، التي نوقشت في الفصل السابق، شبيهة بمنحنيات المعيرة الأمبروية إذ يرسم تابع خطي بين التركيز وحجم المادة المعيرة).

الكهروكود الأوكسجيني: The Oxygen Electrode

يعد الكهروكود الأوكسجيني من الكهروكودات الأمبروية المهمة. ويتألف من رقاقة بلاستيكية من التيفلون مد فوق كاثود من الذهب أو البلاتين الذي يسمح بانتشار الغازات ولكنه يمنع تفرؤ الأيونات في المحلول (الشكل 13 - 8). ينتشر الأوكسجين عبر الغشاء ليرجع عند الكاثود، مودياً إلى نشوء تيار أمبروي. يطبق كمون مناسب لإرجاع الأوكسجين



الشكل 13 - 8 بنية الكهروكود الأوكسجيني

بين الكورود الأوكسجين المشعر والالكترود للرجع، وهو عادة الكورود فضة/كلور الفضة موجود داخل السابر. ويوضع عادة كهزليت في علول أو هلام بين الغشاء والعازل الزجاجي لتحقيق التماس الكهربائي بين الالكترود المرجع والالكترود المشعر.

تتناسب سرعة انتشار الأوكسجين إلى الكاتود مع الضغط الجزئي للأوكسجين في العينة التي يعرض لها الالكترود، ويكون التيار الأمبروي متناسباً مع هذا الضغط. تجري قياسات القياس عند الضغط الجوي. تتفاعل المالحوجينات والغازات الأخرى (مثلاً SO_2) التي ترجع هي الأخرى لدى كمون الاستقطاب الثابت. ويسمى كوريت الملبروجين الالكترود.

يجري التدرج المسبق للمقياس باستعمال السابر مع عينات ذات محتوى معروف من الأوكسجين، مثلاً الهواء الذي يفرض أنه يحتوي 20.9% من O_2 ، أو الماء المشبع إما بالأوكسجين أو الهواء. وفي الدرجة $37^\circ C$ وعند سطح البحر (P_{O_2} يساوي 159 تور)، ويحتوي الماء المشبع بالأوكسجين على 28 مل من O_2 في كل ميلي ليتر والماء المشبع بالهواء على 5.6 ميلي ليتر من O_2 ، في كل ميلي ليتر. انظر المرجع 5 في نهاية الفصل لمزيد من تفصيل تدرج الالكترودات وحساب P_{O_2} وتركيز الأوكسجين.

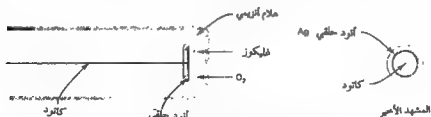
يستخدم عادة غملل أو كسجين بولاروغرافي (ترسمي استقطابي) من قبل الكيمائيين الحيويين لتتبع استهلاك أو تحرير الأوكسجين في التفاعلات الحيوية أو الأنزيمية وذلك لتعيين آليات التفاعلات، وفي المحسور السريري لإجراء القياسات التحليلية للأنزيمات أو الركازات التي تتضمن تفاعلاتها استهلاك الأوكسجين.

13. 3 المحسبات الكهركيميائية: الالكترودات المعدلة كيميائياً:

Electrochemical Sensors: Chemically Modified Electrodes

ليست الكورودات القياسات الأمبروية سوى نمط من المحسبات الكهركيميائية كما هي الحال في الالكترودات الكونية التي ترقشت في الفصل 11. وقد تنامي الاهتمام في السنوات الأخيرة بتطوير مختلف أنواع المحسبات الكهركيميائية التي تتمتع بمزيد من الانتقائية أو الحساسية. وتحقيق هذه المقدرة العملية المعززة للمحسبات الأمبروية بالتعديل الكيميائي لسطح الالكترود لإعطاء "الكورودات معدلة كيميائياً" (CME).

تتألف جميع المحسبات الكيميائية من بكالة "transducer"، تحول الاستجابة إلى إشارة قابلة للكشف (إلى تيار في حالة



الشكل 13-7 الكورود غلوكونز أمبروي

المحسبات الأمبروية) ومن "طبقة انتقائية كيميائية". وقد تكون البكالة ضوئية (عس من ليف ضوئي مثلاً) أو كهربية (كمونية أو أمبروية) أو حرارية، وهكذا. ونهتم هنا بالبندالات الأمبروية. وتستخدم عادة الأنزيمات في الطبقة الكيميائية لتحقيق الانتقائية المطلوبة. وقد رأينا مثلاً على هذا في الفصل 11. عندما ناقشنا الكورودات الأنزيم الكونية. وكما

على الكودود الأتروميد الأميروي الكزود الفلوكوز، الموضح في الشكل 13 - 7. يثبت أو كسيداز غلوكوز الأتروميد في هلام (مثلاً أكربيل أميد) ويطلق به سطح كاثود من سلك البلاتين. يحتوي الهلام أيضاً على ملح كلوري ويحقق تماساً مع حلقة من فضة/كلور الفضة لإغلاق الخلية الكهر كيميائية. ويحفز أتروميد أو كسيداز الفلوكوز تحقيق طبقة الترسبات الانتقائية الكيميائية للألكودود.



(انظر الفصل 18). يطبق كمون (يساوي تقريباً -0.08 V إزاء Ag/AgCl) على الكودود البلاتين الذي يتأكسد عنده H_2O_2 كهر كيميائياً:



ويتشغل الفلوكوز والأوكسين من محلول الاختبار إلى داخل الهلام حيث يحفز تفاعلهما لإعطاء H_2O_2 ؛ فيتشغل جزء منه إلى الكودود البلاتين ليتأكسد معطياً تياراً متناسباً مع تركيز الفلوكوز، أما المتبقى فيتشغل عائداً إلى الفضاء. وفي تصميم بدلي للألكودود الفلوكوز يطلى غشاء الكودود كلارك للأوكسين بهلام من أو كسيداز الفلوكوز، ثم يقاس بمدلول تناقص الأوكسين الناتج من التفاعل.

يتأكسد العينات في كثير من الأحيان، أو ترجع لدى الألكودود بشكل غير عكوس، مما يستلزم تطبيق مقدار لا يستهان به من فرق الكمون أعلى من كمون الأكسدة والإرجاع الزموديناميكي (E^0) وذلك كي يحصل التحليل الكهربي. وقد أدت مشكلة البطء في انتقال الألكودود هذه إلى إطلاق العديد من الأبحاث بشأن تطوير حفازات كهربية يمكن ربطها إلى الألكودود برابطة مشوكة أو بالامتزاز الكيميائي أو قنصها في طبقة من البوليمر. ويوضح الشكل 13 - 8 أسس الكزودات الـ CME المحفزة كهربائياً، حيث Red هو الشكل المرجح للعينات المحللة الذي يتأكسد بشكل غير عكوس و Ox هو الشكل المؤكسد. إن وسيط الأكسالات عكوس كهر كيميائياً ويتأكسد لدى كمون أدنى. وتتفاعل المادة المحللة بسرعة مع الشكل المؤكسد للوسيط M_{ox} لتعطي M_{red} الذي يتأكسد فوراً عند سطح الألكودود. ويحدث التفاعل الكهر كيميائي بالقرب من القيمة الزموديناميكية E^0 للوسيط mediator. وإذا طبق كمون أخفض فإن فرصة تفاعل الأنواع الأخرى الفعالة كهر كيميائياً تنقص (بالإضافة إلى توفير إشارة للعينات المحللة). وتتضمن

الحفازات الكهر كيميائية معقدات الروثينيوم ومشتقات الفلوروسين ومشتقات 0 - هيدروكسي بنزين. ويحفز حفازات مثل أزرق المثيلين أكسدة H_2O_2 لذلك لا حاجة لتطبيق كمون أكبر من 0.2 V إزاء Ag/AgCl .



الشكل 13 - 8 الكودود معدل كيميائياً ذو وسيط أكسالات Red هو المادة المحللة بشكلها المرجح.

تنطى الألكودودات أحياناً بطبقات ولقبة لمنع تآذي السطح بالجزئيات الأكبر (مثلاً الروثينيات). فمثلاً تسمح طبقة من خلاص السيلولوز بمرور جزئيات H_2O_2 الصغيرة دون جزئيات حمض الأسكوربيك الموجودة في اللزائج الحيوية التي تتأكسد عند الكمون ذاته. وتتأخر أغشية "نافيون" الأيونية مع الأيونات ولكنها تسمح للكاثيونات بالمرور.

13 - 4 الكروودات الميكروية الفائقة: Ultramicroelectrodes

تحتل الكروودات الأميوية المصنوعة على المستوى الميكروي، بقطر من مرتبة $80 \mu m$ أو أقل، عدداً من المزايا. يكون للكروودات ثباتاً أصغر من طبقة الانتشار مما يؤدي إلى تعزيز انتقال الكتلة المستقل عن التدفق، وإلى زيادة نسبة الإشارة إلى الضجيج، كما يمكن إجراء القياسات الكهروكيميائية في أوساط عالية المقاومة، كالهاليل اللامائية. يتم تسجيل منحني تيار - فرق كمون بشكل حرف S في محلول ساكن بدلاً من منحني على شكل قمة نتيجة الاستقلال عن طبقة الانتشار.

استجابة الكروود الميكروي
الفائق مستقلة عن طبقة
الانتشار وعن التدفق. لذلك
يؤدي نسبة إشارة إلى ضجيج
أعلى.

وهناك طرق متعددة لإنشاء الكروودات الميكروية الفائقة، ويبين الشكل 13 - 9 بنية نموذجية لواحد منها. بشكل القرص الميكروي الكروود. وتولد هذه الكروودات تيارات لا تتجاوز النانو أمبير (10^{-9} من الأمبير)، وتحتاج إلى مثبتات كمون حساسة لإجراء القياسات.



الشكل 13 - 9 بنية الكروود ميكروي فائق.

13 - 5 الكواشف الكروماتوغرافية: Chromatography Detectors

تلقي الكروودات الأميوية تطبيقات مهمة ككواشف ميكروية في الكروماتوغرافيا المسائلة في تتبع استحرار المواد الفعالة كهربائياً. يعرض هذا التطبيق في الفصل 17.

الأسئلة:

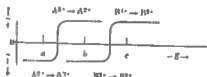
- 1 - عرف القوة المحركة الكهربائية الرجعية وفوق الكمون و هيوط IR.
- 2 - عرف كمون منتصف الموجة ومزيل الاستقطاب و DME والتيار المتبقي، والقياسات الفولطية.
- 3 - أورد سببين لاستخدام الكهروكيميائية في القياسات الفولطية.

- 4 - يحتوي محلول على نحو 10^{-2} M من Fe^{2+} و 10^{-3} M من Pb^{2+} ، المطلوب تحليل محتوى المحلول من الرصاص بالتقسيم الاستقطابي. يرجع Fe^{3+} إلى Fe^{2+} لدى جميع الكمونات المتاحة بالالكترود DME صموئياً حتى 1.5 V إزاء SCE. ويرجع مع Fe^{2+} إلى المعدن الحر لدى كمونات أكثر سلبية من 1.5 V -. ويرجع Pb^{2+} عند 0.4 V - اقترح خطة لقياس الرصاص بالتقسيم الاستقطابي.
- 5 - ما هي تأثيرات التعقيد على الإرجاع الفولطي لأيون معدن ما؟
- 6 - ما هو الألكترود المعدل كيميائياً؟
- 7 - ما هي وظيفة الحفاز الكهربائي في الكترود معدّل كيميائياً؟
- 8 - ما هي عاسن الألكترود الميكروني الفائق؟

مسائل

القياسات الفولطية/ القياسات الأمبروية

- 9 - يبلغ التيار الحدي للرصاص في محلول مجهول مقدار $5.60 \mu\text{A}$. يضاف مقدار ميلي ليتر واحد من $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ من محلول الرصاص إلى 10.0 mL من محلول مجهول فيزداد التيار الحدي للرصاص إلى $12.2 \mu\text{A}$. ما هو تركيز الرصاص في المحلول المجهول؟
- 10 - يرجع الحديد (III) بالتقسيم الاستقطابي إلى الحديد (II) لدى كمونات أكثر سلبية من حوالي 0.4 V إزاء SCE ويرجع بعد ذلك إلى الحديد (0) لدى 1.5 V إزاء SCE. كذلك يرجع الحديد (II) إلى المعدن لدى 1.5 V - يسجل مخطط استقطاب (باستخدام DME) محلول يحتوي Fe^{3+} و Fe^{2+} يسجل التيار لدى تطبيق صفر فولت ويساري $125 \mu\text{A}$. كذلك تسجل موجة ذات $E_{1/2}$ تساوي 1.5 V - إزاء SCE، ويبلغ ارتفاعها $30.0 \mu\text{A}$. عين أنواع الحديد في المحلول ($3+$ و $2+$) وحسب التركيز النسبي لكل منها.
- 11 - تجري معايرة B^{2+} بـ A^{3+} ، حيث $\text{B}^{3+} + \text{A}^{2+} \rightarrow \text{B}^{2+} + \text{A}^{3+}$. ان غنططات A و B الفولطية من الشكل:



ارسم شكل منحنيات المعايرة الأمبروية من أجل الحالات التي يكون فيها كمون الألكترود المشع عند a و b و c، على التوالي. يَن فيما إذا كان التيار للقيس هو تيار كاثودي (+) أو أنودي (-). وعين بوضع الإشارة x، أين تحصل نقطة النهاية. أعمل ثنرات للحسم الناتجة وافرض أن لجميع الأنوع معامل الانتشار نفسه، اشرح شكل المنحنيات.

القياسات الطيفية

SPECTROMETRY

تعد القياسات الطيفية، لاسيما ما كان منها في منطقة المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي واحدة من أكثر الطرق المستعملة انتشاراً في التحليل الكيميائي. وهي شائعة الاستعمال في الكيمياء السريرية والمختبرات البيئية لأن كثيراً من المركبات يمكن أن تحول بشكل انتقائي إلى مشتقات ملونة. والأجهزة متوفرة وسهلة التشغيل. ويصف في هذا الفصل:

- (1) امتصاص الإشعاع من قبل الجزيئات وعلاقة ذلك بالبيئة الجزيئية.
- (2) إجراء الحسابات الكمية وربط مقدار الإشعاع الممتص مع تركيز العينة المحللة.
- (3) الأجهزة اللازمة لإجراء القياسات.

ويمكن إجراء القياسات في مناطق تحت الأحمر والمرئي وفوق البنفسجي من الطيف وتعتمد منطقة طول الموجة المختارة على عدة عوامل مثل توافر الأجهزة، وهل العينة ملونة أو يمكن تحويلها إلى مشتق ملون، وهل تحتوي على مجموعات وظيفية تختص في مجال فوق البنفسجي أو تحت الأحمر، وهل توجد مركبات أخرى في المحلول. والقياسات الطيفية في تحت الأحمر هي عادة الأكل ملائمة للقياسات الكمية، ولكنها مناسبة لاستخلاص المعلومات الكيفية وتعرف للمركبات بشكل

لعل القياسات الطيفية المرئية هي
الطيفية التحليلية الأوسع انتشاراً.

أفضل من القياسات الطيفية في فوق البنفسجي والمرئي. والمقاييس الطيفية المرئية عادة أقل تكلفة وأكثر توفراً من مقياساتها UV.

كللك تقدم وصفاً لتقنية أخرى ذات صلة هي القياس الطيفي المتفلور، الذي تربط فيه كمية الضوء الصادر، نتيجة للإثارة، مع التركيز. وهي تقنية تحليل بالغة الحساسية.

14 - 1 تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة:

Interaction of Electromagnetic Radiation with Matter

في طرائق القياس الطيفية يمتص محلول العينة الإشعاع الكهرومغناطيسي من منبع مناسب، ويربط المقدار الممتص مع تركيز المادة المحللة. فالحلول المحتوي على أيون النحاس أزرق اللون لأنه يمتص اللون المكمل، الأصفر، من الضوء الأبيض ويصدر اللون المتبقي الأزرق (انظر الجداول 14 - 1). وكلما ازداد تركيز محلول النحاس ازداد الضوء الأصفر الممتص،

تستند القياسات الطيفية على
امتصاص الفوتونات من قبل
العينة.

وكان اللون الأزرق الناتج أكثر عمقاً. وفي الطريقة الطيفية يقاس مقدار هذا الضوء الأصفر الممتص ويربط مع التركيز. وللحصول على فهم أفضل لقياسات الامتصاص الطيفية نبدأ بدراسة الطيف الكهرومغناطيسي وطريقة امتصاص الجزيئات للإشعاع.

الطيف الكهرومغناطيسي: The Electromagnetic Spectrum

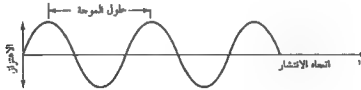
يمكن اعتبار الإشعاع الكهرومغناطيسي، فيما نحن بصدده هنا، عبارة عن شكل من أشكال الطاقة المشعة التي تتغلغل كموجة عرضانية وهي تهتز عمودياً على إتجاه التغلغل مما يعطي الإشعاع حركة موجية، كما هو موضح في الشكل 14-1. وتوصف الموجة إما بدلالة "طول الموجة" وهي مسافة دورة كاملة، أو بدلالة "التواتر" وهو عدد الدورات التي تمر

طول الموجة والتواتر والعدد الموجي جميعها مترابطة.

عبر نقطة محددة في واحدة الزمن. يسمى مقلوب طول الموجة "العدد الموجي" وهو عدد الموجات في واحدة الطول أو المسافة المقطوعة في كل دورة.

الجدول 14 - 1 ألوان مختلف مناطق أطوال الموجة

اللون الصادر (المتعم)	اللون الممتص	طول الموجة الممتص nm
أصفر - أحمر	بنفسجي	380 - 450
أصفر	أزرق	450 - 485
بنفسجي	أخضر	485 - 570
أزرق	أصفر	570 - 590
أخضر - أزرق	برتقالي	590 - 620
أزرق - أخضر	أحمر	620 - 750



الشكل 14 - 1 ألوان مختلف مناطق أطوال الموجة

إن العلاقة بين التواتر وطول الموجة هي

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (14 - 1)$$

حيث يمثل λ طول الموجة مقدراً بالسـم (cm)، و ν التواتر بمقلوب الثانية (s^{-1}) أو هرتز (Hz) و c سرعة الضوء ($3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$). أما العدد الموجي $\bar{\nu}$ فيقدر بمقلوب السـم:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (14 - 2)$$

ويتغير طول موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي من وضع انكسار إلى عدة أمتار. والوحدات المستعملة لوصف طول الموجة هي كالتالي:

$$\begin{aligned} 10^{-4} \text{ m} = 10^{-6} \text{ cm} = 10^{-4} \text{ ميكروم} &= \text{انفرسوم} = \text{\AA} \\ 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-9} \text{ ميكروم} &= \text{نانومتر} = \text{nm} \\ 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm} &= \text{ميكروم} = \mu\text{m} \end{aligned}$$

بشكل أصح، المراحل هي المستويات في الدورة من أجل طول الموجة ودورات في الثانية من أجل التواتر، ولكن غالباً ما تفترض واحدة الفوتون وتستخدم الآن عوضاً عن دورات / ثا المرحلة هرتز (Hz).

الطول الموجية في UV والمرئي من مرتبة النانومترات، أما في IR فهي من مرتبة الميكرومترات. يستعمل هنا أيضاً مقادير طول الموجة ويقاس بالمسم⁻¹ ويدعى العدد الموجي.

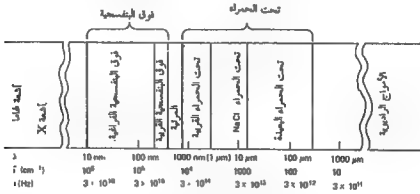
إن واحدة طول الموجة المفضلة في مناطق المرئي وفوق البنفسجي من الطيف هي النانومتر، بينما يفضل الميكرومتر في منطقة تحت الأحمر^{*}. وفي هذه الحالة الأخيرة تستخدم الأعداد الموجية بدلاً من طول الموجة، والواحدة هي المسم⁻¹. انظر أدناه من أجل تعريف مناطق فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر من الطيف. يمتلك الإشعاع الكهرومغناطيسي مقداراً محدداً من الطاقة، وتسمى طاقة واحدة الإشعاع "الفوتون"، وترتبط مع التواتر أو طول الموجة بالعلاقة:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3-14)$$

يكون للأطوال الموجية الأقصر طاقة أكثر. ولذلك فوق الأشعة فوق البنفسجية الطاقة من الشمس جسم الإنسان.

حيث تمثل E طاقة الفوتون مقدرة بالأرغ و h ثابت بلانك، وهو يساوي 6.6×10^{-34} جول - ثانية. ومن الواضح أنه كلما قصر طول الموجة أو كبر التواتر ازدادت الطاقة.

وكما كنا قد أوضحنا سابقاً، فقد قسم الطيف الكهرومغناطيسي اعتباراً إلى مناطق مختلفة بحسب طول الموجة. وبين الشكل 14 - 2 مناطق الطيف المختلفة. لن نهتم بمناطق أشعة γ وأشعة x في هذا الفصل، مع أن بالإمكان استخدام هذه الإشعاعات العالية الطاقة، من حيث البدء، بالطريقة نفسها التي تستخدم بها الأشعة المنخفضة الطاقة. تمتد المنطقة فوق



الشكل 14 - 2 الطيف الكهرومغناطيسي

البنفسجية نحو حوال 10 nm إلى 380 nm؛ ولكن للمنطقة الأكثر استخداماً في التحليل الكيميائي هي ما بين 200 nm إلى 380 nm وتسمى منطقة "فوق البنفسجي القريبة". أما دون الـ 200 nm فإن الهواء يتصمم بقدر عسوس لذلك تشغل الأجهزة تحت الفراغ، وتدعى لذلك هذه المنطقة "فوق البنفسجي للفرقة" ولا تشكل منطقة المرئي في الواقع سوى جزءاً ضئيلاً من الطيف الكهرومغناطيسي، هو المنطقة التي تراها عين الإنسان حيث يظهر الضوء ملوناً ويمتد من منطقة فوق البنفسجي القريبة (380 nm) إلى حوالي 780 nm، في حين تمتد منطقة تحت الأحمر من حوالي 0.78 μm (780 nm) إلى 300 μm ؛ ولكن المجال الأكثر استعمالاً في التحليل هو الواقع بين 2.5 μm إلى 15 μm . ويعرف المجال (2.5 μm - 0.8 μm)

* تفصل التسمية nm على البلي ميكرون التي كانت شائعة فيما مضى. وفي منطقة تحت الأحمر تفضل التسمية μm عوضاً عن التسمية التي كانت مستعملة وهي الميكرون μ .

باسم منطقة تحت الأحمر القريبة والجمال إلى $2.5 \mu\text{m}$ باسم منطقة تحت الأحمر المتوسط أو منطقة تحت الأحمر - NaCl. وتعرف الأطوال الموجية الأعلى بمنطقة "تحت الأحمر البعيدة" ولن نهتم بالإشعاع ذي الطاقة الأقل (الإشعاعات الراديوية والأمواج الميكروية) في هذا الفصل. أما مطابقة الرنين المغناطيسي النووي فتتضمن التأثير (التأثير المتبادل) بين الإشعاع الميكروبي للتخضع للطلقة و قوى الذرات.

نحن لا نسوي سوى جزء
منشغل من الإشعاع
الكهرمغناطيسي.

The Absorption of Radiation: امتصاص الإشعاع

يمكن الحصول على صورة كيفية لامتنصاص الإشعاع بدراسة امتصاص الضوء في المنطقة المرئية من الطيف فنحن "نرى" الأشياء ملونة لأنها لا تنصير أو تعكس سوى جزء من الضوء في هذه المنطقة. فعندما يمر الضوء المتعدد الألوان (الضوء الأبيض) الذي يحتوي على كامل طيف الأطوال الموجية في المنطقة المرئية خلال مادة ما فإن المادة سوف تمتص

يعود لون الأشياء التي نراها إلى
أطوال الموجة المرسلة أو
للتعكس، أما الأطوال الموجية
الأخرى فيمتصها الجسم.

بعض الأطوال الموجية، وتصدر الأطوال الأخرى غير الممتصة. وسنرى هذه الأطوال الموجية المتبقية غير الممتصة على شكل لون. يكون هذا اللون مكملًا للألوان الممتصة. وبطريقة مشابهة فإن الأشياء العاتقة تمتص بعض الأطوال الموجية تاركة لونًا متبقياً لينعكس "ويرى".

يلخص الجدول 14 - 1 الألوان التقريبية المرتبطة بالأطوال الموجية المختلفة في الضوء المرئي. وكشال فإن محلول برمنغانت البوتاسيوم يمتص الضوء في المنطقة الخضراء من الطيف بقيمة امتصاص أعظمية تساوي 525 nm، ولذا يبدو المحلول زهريًا.

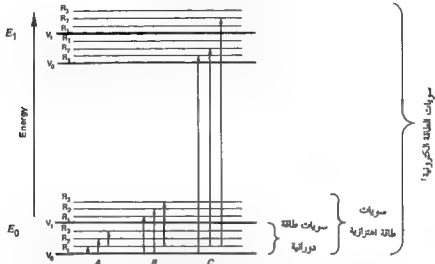
هناك ثلاث عمليات أساسية يمكن بواسطتها للجزيء أن يمتص الإشعاع، وتتضمن جميعها رفع الجزيء إلى سوية طاقة داخلية أعلى، وتساهم الزيادة في الطاقة طاقة الإشعاع الممتصة (hv). إن الأنماط الثلاثة من الطاقة الداخلية "كمومية" أي أنها توجد في سويات منفصلة. أولاً يدور الجزيء حول محاور متعددة، وتكون طاقة الدوران عند سويات طاقة محددة، بالتالي يمكن للجزيء أن يمتص الإشعاع ويرتفع إلى سوية الطاقة الدورانية الأعلى خلال "انتقال دوراني". ثانياً تهتز الذرات أو مجموعات الذرات ضمن الجزيء بالنسبة إلى بعضها البعض وتحدث طاقة الاهتزاز هذا عند سويات كمومية محددة. ويمكن للجزيء إذن أن يمتص مقداراً محدداً من الطاقة ويرتفع إلى سوية الطاقة اهتزازي الأعلى خلال "انتقال اهتزازي". ثالثاً يمكن للإلكترونات الجزيء أن ترتفع إلى سوية الطاقة الإلكترونية الأعلى في "انتقال الكروني".

وعما أن كلاً من انتقالات الطاقة الداخلية هذه كمومية، فلن نتحدث إلا عند أطوال موجية محددة تقابل طاقة قدرها hv تساوي الفجوة الكمومية للطاقة الداخلية. وهناك العديد من سويات الطاقة المختلفة الممكنة لكل نوع من الانتقالات، كما أن هناك أطوالاً موجية عدة يمكن أن تمتص. ويمكن توضيح الانتقالات بمخطط سويات الطاقة كما في الشكل 14 - 3. وسويات الطاقة النسبية لعمليات الانتقال الثلاث مرتبة وفق ما يلي: الطاقة الإلكترونية < الطاقة الاهتزازية < الطاقة

بعض الجزيء فونون عند قيامه
بانتقال طالي يسوي تمام طاقة
الفونون، الذي يشوب أن يمتص
الطاقة الصحيحة اللازمة لهذا
الانتقال الكمومي.

الدورانية، كل منها تختلف بمقدار مرتبة في سوية طاقتها. وهكذا يمكن للانتقالات الدورانية أن تحدث لدى طاقات منخفضة جداً (أطوال موجية أكبر أي منطقة الأمواج الميكروية أو تحت الأحمر البعيدة). أما الانتقالات الاهتزازية فحتاج إلى طاقات أعلى في منطقة تحت الأحمر القريبة، بينما تحتاج الانتقالات الإلكترونية إلى مزيد من الطاقة (في منطقتي المرئي وفوق البنفسجي).

تحصل الانتقالات الدورانية النقية في المنطقة الحمراء البعيدة وفي منطقة الأمواج الميكروية (تقريباً 10 cm إلى 100µm) حيث تكون الطاقة غير كافية لإحداث انتقالات اهتزازية أو الكترونية.



الشكل 14 - 3 عخطط سويات الطاقة يوضح تغيرات الطاقة المرتبطة بانعصاص الإشعاع الكهرمغناطيسي: A، التغيرات الدورانية النقية (تحت الحمراء البعيدة)، B، التغيرات الدورانية - الاهتزازية (تحت الحمراء القريبة)، C، الانتقالات الدورانية - الاهتزازية - الالكترونية (المرئي وفوق البنفسجي)، E_0 الحالة الالكترونية الأرضية و E_1 الحالة الالكترونية المثارة الأولى.

ويكون الجزيء عادة، في درجة حرارة الغرفة، في حالته الالكترونية الدنيا التي تدعى "الحالة الأرضية" (E_0). وهكذا يحصل الانتقال الدوراني الصرف (pure) لدى سوية الطاقة الالكترونية الأرضية. (A في الشكل 14 - 3)، مع أن بالإمكان أيضاً وجود توزع عكسوس للحزيمات في الحالات المثارة. وعندما يحصل الانتقال الدوراني لوحده، تحدث عخطوط امتصاص منفصلة في الطيف، تقابل طول موجة كل عخط انتقالاً محدداً. وهكذا يمكن الحصول على معلومات أساسية بشأن سويات الطاقة الدورانية للحزيمات. ومع ذلك فهذه المنطقة ليست ذات أهمية تحليلية تذكر.

ومع ازدياد الطاقة (تقلص طول الموجة) تحصل الانتقالات الاهتزازية، إلى جانب الانتقالات الدورانية، بجمع مختلف بين النوعين من الانتقالات. إذ يمكن إثارة كل سوية من السويات الدورانية في السوية الاهتزازية الأرضية إلى سويات دورانية مختلفة في السوية الاهتزازية المثارة. (B في الشكل 14 - 3). إلى جانب ذلك، فقد توجد عدة سويات اهتزازية

مثارة مختلفة، لكل منها عدد من السويات الدورانية. يؤدي هذا إلى العديد من الانتقالات المنفصلة، وتكون النتيجة طيفاً ذا قسم أو "عغظلات" Envelopes ولينية دقيقة غير مفصلة. يمكن ربط أطوال موجة هذه القسم مع أنماط الاهتزاز ضمن الجزيء. وتقع هذه الأطوال الموجية في المناطق تحت الحمراء الوسطى والبعيدة. ويبين الشكل 14 - 4 بعضاً من الطيف تحت الحمراء النموذجية.

وتحصل لدى طاقات أعلى (المرئي وفوق البنفسجي) انتقالات مختلفة بين مستويات الطاقة الإلكترونية، حيث تترابط عليها الانتقالات الاهتزازية والدورانية (C في الشكل 14 - 3). ويؤدي هذا إلى إعطاء عدد أكبر من الانتقالات الممكنة.

تتراكب الانتقالات الإلكترونية (في المرئي وفوق البنفسجي) مع الانتقالات الاهتزازية والدورانية. ويكون الطيف أكثر تعقيداً.

ومع أن جميع الانتقالات تحصل وفق عطوات كمومية تقابل أطوالاً موجية منفصلة، فإن هذه الأطوال موجية الفردية غفيرة ومتقاربة إلى درجة يصعب معها فصلها إلى عطوط منفردة أو قمم اهتزازية، وتكون المحصلة طيفاً ذا عصابات عريضة من الأطوال الموجية للممتصة. يبين الشكلان 14 - 6 و 14 - 8 طيفاً نموذجية في المرئي وفوق البنفسجي.

لا تستطيع جميع الجزيئات الامتصاص في منطقة تحت الأحمر. ويشترط لحصول الامتصاص أن يكون هناك تغير في عزم ثنائي قطب الجزيء (القطبية)، فعلى الجزيء التالي الذرة أن يمتلك ثنائي قطب دائم (رابطة مشتركة قطبية ذات زوجين من الإلكترونات موزعين بشكل غير متساو بين الذرتين) كي يمتص، أما الجزيئات الأكبر فلا يمتص. مثلاً لا يعطي $N \equiv N$ ثنائي قطب ولا يمتص في منطقة تحت الأحمر.

ولكل الجزيئات غير المتناظرة، مثل أول أكسيد الكربون، ثنائي قطب دائم لذلك تكون قادرة على الامتصاص. ولا يمتلك جزيء ثنائي أكسيد الكربون $O=C=O$ ثنائي قطب دائم، ولكنه قد يبدى ذلك أثناء الاهتزاز. وهكذا فإن نمط

يجب أن يقوم الجزيء بطور في عزمه الثنائي القطب كي يمتص الإشعاع تحت الأحمر.

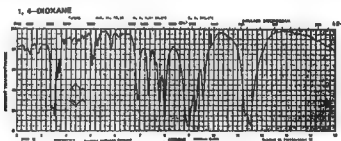
الاهتزاز $O=C=O$ متناظر ليس له ثنائي قطب. أما النمط $O=C=O$ غير التماثل يظهر ثنائي قطب وبالتالي يكون الجزيء قادراً على امتصاص الإشعاع تحت الأحمر، وذلك بواسطة ثنائي قطب عارض.

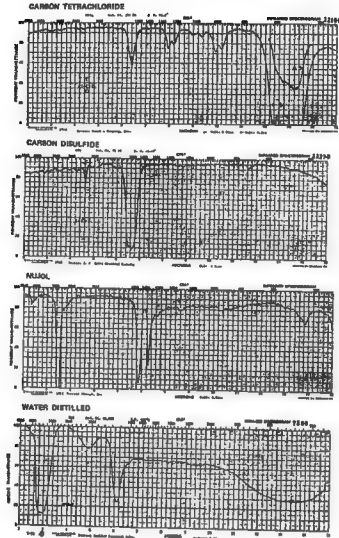
وستناقش فيما يلي أنماط المجموعات والجزيئات التي يمتص في منطقة الإشعاع تحت الأحمر والمناطق الأخرى من أطوال الموجة. ولقد اقتصرت نقاشنا على الجزيئات لأن جميع الأنواع المناسبة في المحلول تكون على شكل جزيئات (أو أيونات). أما

لا تقوم الذرات سوى بانتقالات إلكترونية لذلك تكون طيفها عطوطاً حادة.

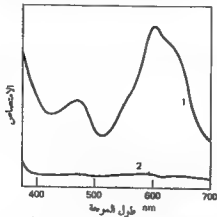
في حالة الذرات المنفردة (التي توجد في اللهب أو القوس الكهربائية) فهي لا تهتز ولا تلوم بل تقوم بانتقالات إلكترونية فحسب. وتكون طيفونها عطوطاً حادة تقابل انتقالات محددة، وستكون موضع نقاش في الفصل التالي.

تكون أصوات الجزيئات المتارة قصيرة، وتغسر الجزيئات طاقة إثارتها وتعود أدرجها هابطة إلى الحالة الأرضية. ولكنها بدلاً من أن تصدر الطاقة على شكل فوتونات بطول الموجة نفسها التي امتصت وفقها، تنحسر أغلب الجزيئات طاقتها





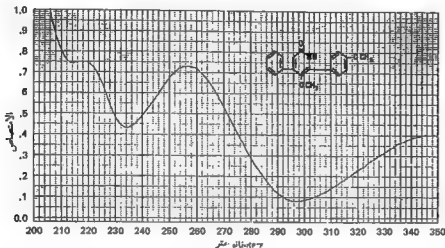
الشكل 14 - 4 طيف تحت حمراء نموذجية



الشكل 14 - 5 طيف امتصاص حوضي في الرئي: حمض الطرطر المفاعل مع 8- نايكول حمض الكوبت 1- الهبة 2 الشاهد.

تقدر الجزيئات معظم الطاقة التي امتصتها من الإشعاع، على شكل حرارة بالاصطدام، أي بزيادة الطاقة الحركية للجزيئات المتصادمة.

بالاصطدام على شكل حرارة، وتكون هذه الحرارة ضعيفة في أكثر الأطوال حيث لا يمكن الكشف عنها. ويعود إلى ذلك سبب تلون عسلول أو مادة ماء، أما إذا أعيد، إصدار الضوء للمص بكامله فسيولد المحلول أو للمادة عذبة اللون. ويصدر الضوء في بعض الحالات، عادة لدى أطوال موجية أكبر، وسيتأقش هذا الأمر بتفصيل أكبر في بحث التفلور.



الشكل 14 - 6 طيف فوق بنفسجي نموذجي: 6 - ميوكسي - 5 - ميوكسي - 4 - هيدريل - 2 - يورينول في الميثانول.

14 - 2 الطيف الإلكتروني والبنية الجزيئية: Electronic Spectra and Molecular Structure

ترجع الانتقالات الإلكترونية الحاصلة في مناطق المرئي وفوق البنفسجي إلى امتصاص الإشعاع من قبل مجموعات نوعية أو روابط أو مجموعات وظيفية في الجزيء. يعتمد طول موجة الامتصاص وشدته على غط الانتقالات، وطول موجة الامتصاص هي قياس للطاقة اللازمة للانتقال. أما شدة الامتصاص فتعتمد على احتمال حدوث الانتقال عند تقاطع المنظومة الإلكترونية مع الإشعاع وعلى قطبية الحالة للثارة.

أنواع الانتقالات: Kinds of Transitions

يمكن تصنيف الإلكترونات في الجزيء في أربعة أنماط مختلفة (1) الكورونات الطيفية المنفصلة التي لا علاقة لها بالروابط. تمتلك هذه الإلكترونات طاقات إثارة عالية جداً ولا تسهم في الامتصاص المرئي أو فوق البنفسجي. (2) الكورونات الروابط المشتركة الأحادية (الكورونات سيفما). تمتلك هذه أيضاً طاقة إثارة عالية، فلا تسهم في الامتصاص المرئي أو فوق البنفسجي. (مثلاً الروابط الأحادية في الفحوم الهيدروجينية المشبعة $-CH_2-CH_2-$) (3) الكورونات الطيفية الخارجية المقترنة

الكورونات π (في الروابط المضاعفة أو الثلاثية) والكورونات n (في الطبقة الخارجية) مسؤولة

للروابط (الكورونات n) كذلك الموجودة على O وN والهالوجينات. وهي ليست وثيقة الارتباط مثل الكورونات σ، بل يمكن إثارتها بالضوء المرئي أو فوق البنفسجي. (4) الكورونات المدارات π، مثلاً في الروابط المضاعفة والثلاثية. وهي أسهل الأنماط

مسيل المارل ملوناً في حالة الإشعاع الوحيد الاتجاه للفوتوني، لأن الضوء الصادر سيستمر كمنبع تغطي في جميع الاتجاهات.

ثارة، وهي مسؤولة عن معظم الطيف الإلكتروني في المرئي وفوق البنفسجي.

عن أغلب الانتقالات الإلكترونية في المرئي وفوق البنفسجي.

تحتل الإلكترونات مدارات متعددة، كما يحتوي الجزيء، عادة على مدارات فارغة تسمى "مدارات ضد الربط"، وهي تقابل مستويات طاقة الحالات المثارة، وهي إما مدارات σ^* أو π^* لذلك فامتصاص الإشعاع يحصل أثناء الانتقال الإلكتروني إلى مدار ضد الربط.

تذهب الإلكترونات المثارة إلى مدارات ضد الربط (σ^* أو π^*).
أغلب الانتقالات فوق 200 nm هي $\pi \rightarrow \pi^*$ أو $\pi \rightarrow \sigma^*$

إن أكثر الانتقالات شيوعاً تحدث من مدارات π و n إلى المدارات σ^* المضد الربط وتُسمى هذه بالانتقالات $\pi \rightarrow \sigma^*$ و $n \rightarrow \sigma^*$ وتدل على انتقال إلى حالة مثارة σ^* . كذلك يمكن رفع الإلكترونات للرابطة n عند أطوال موجية قصيرة، إلى حالة ضد الربط $n \rightarrow \pi^*$: $\sigma \rightarrow \pi^*$ ويحصل ذلك في أطوال موجية دون 200 nm.

وكمثال على الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ تلك التي تحصل في الكيتونات $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$ وإذا مثلنا الانتقالات الإلكترونية بيني الرابطة التكافؤية فيمكن أن نكتب:



يؤدي الأستون مثلاً في طيف امتصاصه انتقالاً ذا شدة عالية من النوع $\pi \rightarrow \pi^*$ وانتقالاً آخر متعطف الشدة $\pi \rightarrow n$. ويلاحظ مثال الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ في الأثيرات ($R-O-R$). وعما أن هذا الانتقال يحدث في أدنى من 200 nm، فإن الأثيرات والأثيرات الكبريتية ($R-S-R$) والسلفيدات الثنائية ($R-S-S-R$) وألكيلات الأمينات ($R-NH_2$) وألكيلات الهاليدات ($R-X$) جميعها شفافة في مناطق المرئي وفوق البنفسجي، أي أنها لا تملك أية عصابات امتصاص في هذه المناطق.

يمكن تمثيل الشدة النسبية لعصابة الامتصاص بامتصاصيتها المولية ϵ ، التي هي في الواقع قياس احتمال حدوث الانتقال الإلكتروني. تتناسب الامتصاصية للمولية مع كسر الإشعاع الممتص لدى طول موجة معينة، ومتناقص كمياً عند الحدوث عن قانون بير. ويكفي الآن القول إنها تمثل امتصاص الإشعاع للار عبر محلول 1 M في مسار بطول 1 سم حيث الامتصاص يساوي (- لُغ كسر الإشعاع الصادر).

إن احتمال حدوث الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ أكبر من حدوث $n \rightarrow \pi^*$ ، لذلك تكون شدات عصابات الامتصاص أعلى في الأول مما هي عليه في الثانية. وتساوي الامتصاصيات للمولية لدى قمم عصابات الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، نموذجياً، 1000 إلى 100,000، بينما من أجل $n \rightarrow \pi^*$ تكون أقل من 1000، وقد ϵ القياس المباشر لشدات العصابات.

الامتصاص بمجموعات اللون المحرولة: Absorption by Isolated Chromophores

تدعى المجموعات الماصة في الجزيء حاملات اللون chromophores، ويدعى الجزيء المحتوي على حامل اللون بمولد اللون chromogen، أما للصبغ auxochrome فلا يمتص الإشعاع بمحد ذاته ولكنه، عندما يوجد في الجزيء، يعزز قوة حاملات اللون فيه على الامتصاص، أو يؤدي إلى انزياح طول موجة الامتصاص عندما يتصل مع حامل اللون. ونورد

كشال مجموعات المهدوكسيل ومجموعات الأمينو، والمهالوجينات. وتمتلك جميعها الكروونات (n) يمكنها أن تتأثر مع الكروونات π في حاملات اللون (قرنق $n-\pi$).

يمكن تصنيف التغيرات الطيفية كما يلي:

- (1) التغيرات الرقيقة لطول الموجة bathochromic shift تتزاح فيها قمة الامتصاص نحو أطوال الموجات الأطول.
 - (2) التغيرات الخافتة لطول الموجة hypochromic shift تتزاح فيها قمة الامتصاص نحو أطوال الموجات الأقصر.
 - (3) تغيرات الإقراط hyperchromism تزداد فيها الامتصاصية للمولية.
 - (4) تغيرات التفريط hypochromism تتناقص فيها الامتصاصية للمولية.
- لا يتأثر الطيف العائد لحاملات اللون، مبدئياً، بشكل بين بالتغيرات البنيوية الطيفية المصادفة في أنحاء الجزيء الأخرى. فالأسيون مثلاً:



و 2 - بوتانون



يعطى كل منهما طيفاً متشابهة بالشكل والشدة. أما إذا كان التفريط كبيراً أو بحوار قريب من حاملة اللون، عندئذٍ علينا أن نتوقع حدوث التغيرات.

وبالمثل، فإن التأثير الطيفي لحاملي لون منفصلتين في جزيء (تفصل بينهما رابطتان أحاديتان على الأقل) يكون مستقلاً وجمعياً. وهكذا، في جزيء مثل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CNS}$ تحصل قمة امتصاص عائدة لمجموعة CNS عند 245 nm وتكون قيمة ϵ ها 800. أما الجزيء $\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNS}$ فله قمة امتصاص عند 247 nm وبشدة تبلغ الضعف ($\epsilon = 2000$). وقد يؤدي التأثير (التفاعل للتبادل) بين حاملات اللون إلى تشويش سويات الطاقة الإلكترونية وتبدل الطيف.

الجدول 14 - 2 عصابات الامتصاص الإلكترونية لحاملات لون نموذجية

حاملة اللون	المجموعة	اعظمية 2	اعظمية 1
أمين	$-\text{NH}_2$	195	2,800
ايتلين	$-\text{C}=\text{C}-$	190	8,000
كيتون	$\text{C}=\text{O}$	165	1,000
		270 - 285	18 - 30
ألدهيد	$-\text{CHO}$	210	Strong
		220 - 300	11 - 18
نيارو	$-\text{NO}_2$	210	Strong
نيتريت	$-\text{ONO}$	220 - 230	1,000 - 2,000
		300 - 400	10
أزو	$-\text{N}=\text{N}-$	285 - 400	3 - 25
ايتزين		184	46,700
		202	6,900

170	255	نفتالين
112,000	220	
5,800	275	
175	312	
199,000	252	انتراسين
7,900	375	

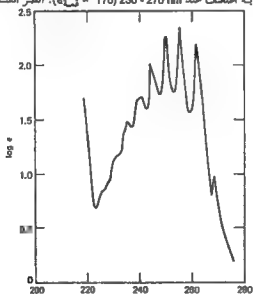
يضم الجدول 14 - 2 حاملات اللون الشائعة مع أطوال الموجات التقريبية لقمم امتصاصها. وتجدر الملاحظة أنه لا يمكن حساب أطوال موجات الامتصاص واحتمال الامتصاص (الشدة) بدقة، ويقوم المحلل دائماً بإجراء قياسات للمحاليل المعيارية في شروط محددة بدقة (درجة الحرارة، المذيب، التركيز، ونوع الجهاز... إلخ). وقد تمتلك الأجهزة الحديثة قاعدة معلومات من الطيوف المعيارية وهناك كاتالوجات للطيوف المعيارية تستعمل كمرجع.

الامتصاص بمحاملات اللون المترافقة: Absorption by Conjugated Chromophores

عندما تتباعد الروابط المتعددة (مثلاً للمضاعفة أو الثلاثية) عن بعضها بمقدار رابطة احادية فقط يقال إن هذه الروابط مترافقة. وتوأكب مدارات π فيها مما يؤدي إلى تناقص فجوة الطاقة بين المدارات المتجاورة. وتكون النتيجة رفعاً في طول الموجة bathochromic في طيف الامتصاص وزيادة في الشدة. وكلما ازدادت درجة الترافق (أي ازداد عدد الروابط للمضاعفة أو الثلاثية المتناوبة مع رابطة مفردة) كان الرفع أكبر. كذلك يؤدي ترافق الروابط المتعددة ذات الإلكترونات المترافقة (ترافق $n-\pi$) إلى حدوث تغيرات طيفية، كما في: $C=CH-NO_2$

الامتصاص بالمركبات العطرية: Absorption by Aromatic Compounds

يتصف هذا النوع من المركبات (المحتوية على مجموعات الفينيل أو البترين) بأنها مترافقة. وتكون الطيوف مختلفة بعض الشيء عما هي عليه في الجمل للروافقة الأخرى كونها أكثر تعقيداً. فالبنزين c1ccccc1 يمتص بقوة عند 200 nm ($\epsilon = 6900$) مع عصابة أضعف عند $230 - 270\text{ nm}$ ($\epsilon = 170$). انظر الشكل 14 - 7 وتبدي الخزمة




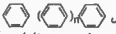
الشكل 14 - 7 طيف البنزين فوق البنفسجي

تعد المركبات العطرية العطرية
جذبة لإشعاع UV.

الأضف بنية دقيقة واضحة حيث تكون كل قمة عائدة لتأثير السويات الفرعية
الامتزازية مع الانتقالات الالكترونية.

ومع إدخال زمر الاستبدال إلى خاتم البنزين، يحصل "تعيم" للبنية الدقيقة مع رفع لطول الموجة وزيادة في الشدة. فضلاً
تزيد مجموعات الهيدروكسي (-OH) والميثوكسي (-OCH₃) والأمينو (-NH₂) والنيترو (-NO₂) والالدهيد (-CHO)،
الامتصاص إلى عشرة أضعاف ويعود هذا التأثير الكبير إلى الفرق $\pi \rightarrow n$. وتقوم مجموعات الهالوجين والمثيل ببلور
المصباغات (Auxochromes).

ومثل المركبات العطرية المتعددة النوى (عوامل بنزن ملتصقة) مثلاً النفتالين،  ترتفعاً متزايداً وتختص لدى
أطوال موجية أعلى، أما النفتاسين (أربعة عوالم) فيمتلك قمة امتصاص عند 470 nm (الرمي) ويكون بلون أصفر، ويختص
البتاسين (خمسة عوالم) عند 570 nm ولونه أزرق (انظر الجدول 14 - 1).

وتكون المركبات المتعددة الفينيل  التي تتصل جزيئاتها في المواقع بارا (الموضعين 1 و 8 كما هو
مبين هنا) قادرة على التأثيرات الرنينية (الفرق) عبر المنظومة بكاملها، وتؤدي زيادة أعداد العوالم المرتبطة في الموقع بارا
إلى رفع طول الموجة. (مثلاً من 250 nm إلى 320 nm في الانتقال من $n = 0$ إلى $n = 4$). أما في الجزيئات المرتبطة في
الموضع ميتا (الموضعين 1 و 3) مثل هذا الفرق غير ممكن، ولا يحصل رفع محسوس حتى $n = 18$. ولكن شدة
الامتصاص تزداد نتيجة للتأثيرات الجمعية لحاملات اللون المتماثلة.

ويختص كثير من المركبات العطرية غير المتجانسة، كالكربدين مثلاً،  بمنطقة الـ UV، وتؤدي المستبدلات
المضافة إلى تغيرات طيفية كما في مركبات الفينيل.

إن المشعرات الصباغية المستعملة في معايرات الحمض - الأساس ومعايرات الأكسدة - الإرجاع (الفصلان 7 و 12)
مركبات - مرافقة بشدة لذلك تختص في منطقة الرمي. ويؤدي فقد أو إضافة الكربون أو بروتون إلى تغير كبير في التوزيع
الالكتروني ومن ثم في اللون.

وإذا كانت مادة (عضوية أو لاعضوية) لا تختص في فوق البنفسجي أو الرمي. فقد يكون بالإمكان تحضير مشتقات لها
تستطيع الإمتصاص. فمثلاً تشكل الروتينات معقدات ملونة مع النحاس (II) (كاشف بريد). وتشكل للمعادن متمحلات
شديدة اللون مع كثير من الكواشف العضوية للرسمه المبينة في الجدول (5 - 2) ومع غيرها. ويمكن إذابة هذه المركبات أو

استخلاصها بأحد المذيبات العضوية مثل كلور الايثيلين ثم قياس لون المحلول طيفياً.
ونسوق بعد قليل وصفاً للآلية التي تختص بها المركبات اللاعضوية للإشعاع.

يمكن في كثير من الأحيان تحضير
مشتق ماص للضوء من مركب
طو ماص.

إن استعمال القياسات الطيفية في منطقة الرمي وفوق البنفسجي (لا سيما الأولى) شائع في الكيمياء السريرية. وذلك
بتحضير مشتق أو ناتج تفاعل ملون يمكن ربطه بالمادة قيد الاختبار. مثلاً يفاعل الكريتين في الدم مع أميون البيكرات في
وسط قلوي لتشكيل ناتج ملون يمتص عند 490 nm. كذلك يفاعل الحديد مع الباثو فيناتفرولون ويقاس المحلول الناتج لدى
535 nm. وتفاعل القسفات اللاعضوية مع الموليبدنوم (VI) ويُرجع المعقد المتشكل إعطاء "أزرق الموليبدنوم"، (تكايفو
5+) الذي يمتص عند 680 nm، كذلك يؤكسد حمض البيول بالفسفوتغستات القلوية، ويقاس ناتج إرجاع
الفسفوتغستات الأزرق عند 680 nm. تتضمن قياسات الـ UV تعيين الباربيوريات في محلول قلوي عند 252 nm، ومراقبة
العديد من التفاعلات الأثرية بتتبع تغير الامتصاص عند 340 nm الناتج عن تغير في الشكل المرجع للنيكوتين أميد أدنين

ثنائي النيكليوتيد (NADH)، الذي هو مغاقل أو ناتج تفاعل شائع في التفاعلات الأخرى ومستأنش القياسات السريعة. يتزايد من التفصيل في الفصل 10.

المركبات اللاعضوية: Inorganic Compounds

يمكن أن يرد امتصاص الإشعاع المرئي أو فوق البنفسجي بمعدن إلى واحد أو أكثر من الانتقالات التالية:

(1) إثارة أيون المعدن.

(2) إثارة اللاقطة ligand.

(3) انتقال الشحنة.

ويكون عادة لإثارة أيون معدن في معقد امتصاصية مولية منخفضة (ϵ)، من المرتبة 1 إلى 100، لذا فهي ليست مفيدة في التحاليل الكمية. ومعظم اللاقطات المستعملة هي عوامل غالبة عضوية ذات خصائص امتصاص سلف نقاشها أعلاه، أي أنها تقوم بالانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow n$. وبماثل التعقيد مع أيون المعدن "برتنة" الجزئية، ويؤدي ذلك إلى تغير في طول موجة الامتصاص وشدة وتكون هذه التغيرات طفيفة في أغلب الحالات.

يعود اللون الشديد للمتعطلات المعدنية، في كثير من الأحيان، إلى انتقالات الشحنة. ومثل هذه الانتقالات حركة الإلكترونات من أيون المعدن إلى اللاقطة أو العكس. وتتضمن هذه الانتقالات رفع الإلكترونات من السويات π في اللاقطة أو من مدارات σ الرابطة إلى المدارات الفارغة في أيون المعدن، أو رفع الكورونات σ المرتبطة إلى مدارات π الفارغة في اللاقطة. عندما تحدث مثل هذه الانتقالات، يحصل في الواقع تفاعل أكسدة أرجاع بين أيون المعدن واللاقطة. وعادة ترجع أيون المعدن وتأكسد اللاقطة، ويرتبط طول الموجة (الطاقة) الأعظمية للمنتج مع السهولة التي يحصل بها. التبادل. ويمكن لأيون معدن في حالة أكسدة أدنى، متفقد، مع لاقطة ذات ألفة الكورونية عالية، أن يتأكسد دون أن يتعرب المعقد. وكمثال مهم على ذلك معقد اللاقطة 1,10 فينتارولين مع الحديد(II).

إن انتقالات الشحنة تكون بالغة الشدة، إذ أن قيم ϵ تبلغ، نموذجياً، 10,000 إلى 100,000، وهي تحصل في المرئي أو

تكون انتقالات الشحنة بين أيون المعدن واللاقطة المعقدة بالغة الشدة.

في الـ UV، وتزداد الشدة (سهولة انتقال الشحنة) بازدياد مقدار الارتفاع في اللاقطة.

وتكون للمقدنات المعدنية من هذا النمط شديدة اللون بسبب امتصاصها المرتفع، وهي تناسب تماماً تجري وقياس الواكيز التجارية للمعادن.

14 - 3 الامتصاص تحت الأحمر والبنية الجزيئية:

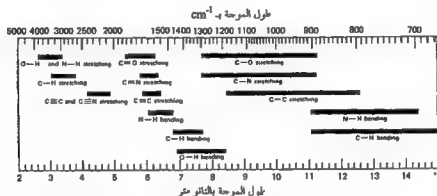
Infrared Absorption and Molecular Structure

تتخص المجموعات الهترة في منطقة تحت الأحمر ضمن مجال محدد من أطوال الموجة، ويتأثر الطول الموجي النقيص بالمجموعات المجاورة. وتكون قسم الامتصاص أكثر دقة مما هي عليه في فوق البنفسجي أو المرئي، كما يكون تعرفها أسهل. أنصف إلى ذلك أن كل جزئية يمتلك طيف امتصاص كامل يتميز بأنه خاص بذلك الجزئية، وهكذا يتم الحصول على "بصمات" ذلك الجزئية. انظر كمثال، الطيف العلوي في الشكل 14 - 4. ان فهارس طيف-الأشعة تحت الحمراء متوافرة وغوي عدداً كبيراً من المركبات للمقارنة. ارجع إلى المراجع في نهاية الفصل. وستبدي الطيف مزائج المركبات الخاصة طيفاً مركباً لهذه المزائج، ومع ذلك فمن الممكن تعرف المركبات الفردية من قسم الامتصاص المعاملة للمجموعات

لنوعية الموجودة على الجزئية ويخلص الشكل 14 - 8 للمناطق التي يمتص فيها مختلف المجموعات. إن الامتصاص في منطقة الـ 8 إلى 15 μm شديد الاعتماد على البيئة الجزيئية، وتسمى هذه بمنطقة "البصمات" fingerprint region ويمكن تعرف

الجزئية بمقارنة امتصاصها في هذه المنطقة مع الطيف المعطى للمجموعة المرجعية الخاصة بذلك.

منطقة تحت الأحمر هي منطقة "البصمات".



الشكل 14 - 8 اهتزازات المجموعات المختلفة وعلاقتها بمناطق الامتصاص في تحت الأحمر.

14 - 4 مطيافية تحت الأحمر القريبة: Near - Infrared Spectrometry

تستخدم منطقة تحت الأحمر الوسطى (1.5 - 25 μm) بشكل واسع في التحاليل الكيفية إستناداً إلى البنية الجزيئية للطيف في هذه المنطقة. أما التحاليل الكمية فهي محدودة بسبب ضرورة تحديد العينات لإجراء القياسات وصعوبة إيجاد المذيبات التي لا تمتص في المنطقة المعنية. وتسمى منطقة الطيف ما بين 0.75 μm إلى 2.5 μm (750 - 2500 nm) منطقة تحت الأحمر القريبة (منطقة NIR). وتكون عصابات الامتصاص في هذه المنطقة ضعيفة وليست ذات سمات ولكنها تفيد في القياسات الكمية اللاخبرية، مثلاً في تحليل العينات الصلبة. وهي ترجع إلى التوافقية الاهتزازية والعصابات المركبة، وهي "انتقالات مجموعة" ذات احتمال منخفض لذلك فهي ضعيفة، وترتبط بالاهتزازات الأساسية في منطقة تحت الأحمر الوسطى. تؤدي إثارة الجزيء من حالته الاهتزازية الأرضية إلى حالة اهتزازية أعلى، حيث العدد الكمي الاهتزازي $v \leq 2$ ، إلى امتصاصات توافقية. وهكذا تنشأ العصابة الأولى: من الانتقال من $v=0$ إلى $v=2$ بينما تنشأ العصابة الثانية والثالثة من $v=0$ إلى $v=3$ و $v=0$ إلى $v=4$ على الترتيب.

وتنشأ عصابات الامتصاص المركبة عندما يثار أنياً اهتزازان جزيئيان مختلفان. تتناقص شدة عصابات overtone تقريباً بمقدار مرتبة من أجل كل overtone متعاقب. ويعود الإمتصاص في NIR (تحت الأحمر القريبة) بشكل رئيسي إلى حركات الشد والإرخاء للروابط C-H و O-H و N-H.

ويمكن الإسعان في تقسمة منطقة NIR إلى NIR القصيرة الموجة (750 - 1100 nm) و NIR الطويلة الموجة (1100 - 2500 nm). وتعتمد هذه التقسيمات الثانوية كلياً على نوع الكاشف المستعمل في المنطقتين (كاشف السيليكون للأولى وكاشف PbS أو InGaAs أو حرمانيوم للتانية). ويكون الامتصاص عموماً أضعف في منطقة NIR القصيرة طول الموجة، لذلك تستخدم أطوال من المسارات الضوئية من 1 - 10 سم، بينما تستخدم من أجل NIR الطويلة الموجة خلايا أقصر من مرتبة 1 - 10 مم. وهذا تفرق مهم، لأن الخلايا الأكثر طولاً تعطي قياساً أكثر تحميلاً للعينة.

ويكون امتصاص NIR عادة أقل شدة بمقدار 10 - 100 مرة منه في منطقة IR الوسطى، لذلك يتم قياس العينات "نظيفة" neat على شكل مسحوق أو رومة slurries أو محلول دون تمديد. أما في IR الوسطى فتعتمد العينات عادة وتكون على شكل أقراص من KBr، أو أفلام رقيقة أو مجاميل مع اقصر أطوال الخلايا على المجال 10 μm إلى 1 mm.

وبينما تكون الطيوف في IR القريبة عديمة السمات وذات امتصاص ضعيف، فإن نسبة الإشارة إلى الضجيج تكون عادة عالية بسبب منابع الإشعاع الشديدة والتمرير الإشعاعي العالي (Throughput) والكواشف الحساسة في مطوافيات IR الوسطى، نموذجياً، من مرتبة الأجزاء بالألف من الامتصاص، بينما تعمل كواشف IR القريبة في مستويات ضجيج من مرتبة الميكرو من الامتصاص، أي أنها أدنى بـ 1000 مرة (انظر تعريف الامتصاص الذي يلي). لذلك يمكن تحقيق نتائج تحليلية كمية ممتازة بالتعير للملام. وبسبب اعتمادها للعينات غير الممددة وإمكانية استخدام خلايا ذات مسارات طويلة نسبياً، فإن NIR مفيدة في القياسات اللاخبرية والسريعة للعينات الأكثر تمثيلاً. مع ذلك فإن انخفاض الفصل في هذه التقنية حدّ من استخدامها لسنتين عديدة إلى أن توافرت الحاسبات المعوية وجرى تطوير التقنيات الإحصائية (القياسات الكيميائية) لمعالجة الأجهزة لتتدرب على تعرف مركبات العينة للوجود في حامل (MATRIX) معقد وفصل طيوفها. والأساس تستخدم المحاليل للمعايرة التصويرية المختبرة على العينة بزاوية مختلفة في حامل العينة كرحلات تدريبية تستطيع برمجيات حاسوب الجهاز أن تستخلص منها طيف العينة وأن تحضر منحني التعير. وبشكل عام، فإن الطيف بالكامل يقاس آنياً (انظر الأجهزة والأدوات فيما يلي) حيث تستخدم الفلات بل الآلاف من أطوال الموجة لاستخلاص الطيف.

يحدد الانعكاس في NIR في
الضخائل الكمية اللاخبرية مثلاً
يمكن فيضى المحتوى المصحح من
البروتين بسوعدة.

14 - 5 مذيبات القياسات الطيفية: Solvents for Spectrometry

من الواضح أن المذيب المستخدم في تحضير العينة يجب أن لا يمتص بمقدار محسوس في منطقة طول الموجة التي يجري فيها القياس. ولا يشكل هذا مشكلة في منطقة المرئي، إذ يتوافر العديد من المذيبات العديمة اللون، كما أن الماء يستخدم بالطبع مذيباً للمواد اللاعضوية. كذلك يمكن استخدام الماء في منطقة فوق البنفسجي. أن العديد من المواد القابلة في منطقة فوق البنفسجي هي مركبات عضوية غير ذوابة في الماء لذلك ينبغي استعمال مذيب عضوي. ويضم الجدول 14 - 3 عدداً من المذيبات للاستخدام في منطقة فوق البنفسجي. أن نقطة الانقطاع، في هذا الجدول، هي أدنى طول موجة يقرب عندها الامتصاص (انظر أدناه) من الواحد، باستعمال خلية بطول 1 سم وباستعمال لماء شامداً. ويمكن استخدام جميع هذه للمذيبات وصولاً إلى منطقة المرئي على الأقل.

وقد يؤثر اختيار المذيب أحياناً على الطيف في منطقة فوق البنفسجي بسبب التأثيرات مذيب - مذاب.

الجدول 14 - 3 حد الشفافية الأدنى للمذيبات في منطقة فوق البنفسجي

نقطة الإنقطاع nm	المذيب	نقطة الإنقطاع nm	المذيب
233	ثنائي كلوروميثان	200	للماء
235	بوتيل إثير	205	إيثانول (95%)
245	كلوروفورم	210	أستونتريل
255	بروبونوات الأثيل	210	سيكلوهكسان

280	فورمات الميتيل	210	سيكلوبنتان
285	رباعي كلوريد الكربون	210	هيبتان
270	N_2N - ثنائي ميثي فورماميد	210	هكسان
280	بنزين	210	ميتانول
285	تولوين	210	بنتان
290	m - كسيلين	210	كحول ايزوبروبيل
305	بيريدين	216	ايزواوكتان
330	استيرون	220	ديكوسان
360	بروموفورم	220	ثنائي ايثيل اثير
380	ثنائي سلفيد الكربون	220	غلiserول
380	نورومتان	230	1-2 - ثنائي كلوروايثان

g طول الموجة التي يكون الامتصاص عندها يساوي 1 في مليه طولها 1 سم باستعمل الماء كحل.مد.

فقدى الانتقال من مذيب لا قطبي إلى آخر قطبي يمكن أن ينشأ فقد للبنية الدقيقة ويمكن أن يتراوح طول موجة الامتصاص الأعظمي (إما في اتجاه رفع أو تخفيض طول الموجة وذلك بحسب طبيعة الانتقال ونوع المذيب - المذاب).

وتزداد أهمية إيجاد مذيب مناسب في منطقة تحت الأحمر، حيث يكون من الصعب إيجاد مذيب واحد شفاف بشكل كامل. يؤدي استعمال رباعي كلوريد الكربون أو ثنائي سلفيد الكربون (بغض النظر عن الآثار الضارة بالصحة) إلى شمول معظم المنطقة الشائع استعمالها من 2.5 إلى 1.5 ميكرومتر (انظر الشكل 14 - 4). ويؤدي الماء عصابات امتصاص شديدة في منطقة تحت الأحمر، ولا يمكن استعماله إلا في أجزاء محدودة من الطيف. كذلك ينبغي استخدام خلايا

إن اللبنيات الشفافة في منطقة IR محدودة. يجب أن تستخدم محاليل موكزة من العينة في أغلب الأحيان.

مصنوعة من مواد مناسبة للماء، ويستخدم ملح الطعام الصخري عادة لتصنيع الخلايا لمنطقة تحت الأحمر لأن الزجاج يمتص الإشعاع في هذه المنطقة، ولكن الملح قابل للذوبان في الماء، لذلك ينبغي أن يكون المذيب خالياً من الرطوبة إذا استعملت خلايا الملح الصخري هذه.

14 - 6 الحسابات الكمية: Quantitative Calculations

يمكن الربط كميًا بين كسر الإشعاع الممتص من قبل محلول عينة ماصة للضوء وبين تركيزها. ونقدم هنا الحسابات في حالة مادة ماصة واحدة ثم مزيج من المواد الماصة.

قانون بير: Beer's Law

يعطي مقدر الإشعاع الوحيد اللون الممتص من قبل عينة بقانون بير - بوغر - لامبرت، والمسمى عادة قانون بير. لندرس امتصاص إشعاع وحيد اللون كما في الشكل 14 - 9. يمر إشعاع وارد قوته P_0 خلال محلول تركيز المادة الماصة فيه يساوي c وطول مسار الضوء d، وتساوي قوة الإشعاع الصادر (المبلوث) p، وقوة الإشعاع هذه هي التي يقيسها المطياف. وقد اكتشف كل من بوغر في 1729 ولامبرت في 1760 أنه عندما تمتص الطاقة الكهرومغناطيسية، فإن قوة الطاقة الصادرة تتناقص هندسياً (أسياً). لنفرض، مثلاً، أن مقدار 25 % من طاقة الإشعاع في الشكل 14 - 9 تمتص في مسار

ضوئي طوله b . ويمتص مقدار 25 % من الطاقة الباقية (25 % من P_0 0.75) في المسار الضوئي التالي بطول b ، تاركاً 68.25 % إشعاعاً صادراً. ويمتص مقدار 25 % من هذا الإشعاع الباقي في مسار ضوئي آخر بطول b وهكذا دواليك، بحيث يارم مسار ضوئي بطول لا نهائي لامتصاص طاقة الإشعاع كلها. وبما أن الكسر الصادر من طاقة الإشعاع يتلاشى أسياً على طول المسار، فيمكن أن نكتبه بشكل أسّي:



الشكل 14 - 9 امتصاص الإشعاع. P_0 = قوة الإشعاع الوارد، P = قوة الإشعاع الصادر، c = التركيز، b = طول المسار.

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-kb} \quad (4 - 4)$$

حيث k ثابت و T تسمى "الإصدار" وهي كسر طاقة الإشعاع الصادر. وبكتابة المعادلة هذه بشكل لوغاريتمي يحصل على:

$$\log T = \log \frac{P}{P_0} = -kb \quad (5 - 4)$$

وفي 1852 أعلن كل من بير ورنارد أن قانوناً مشابهاً يطبق بشأن اعتماد T على التركيز:

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-k'c} \quad (6 - 4)$$

حيث k' هو ثابت جديد، أو

$$\log T = \log \frac{P}{P_0} = -k'c \quad (7 - 4)$$

وبترجيح هذين القانونين نحصل على قانون "بير" الذي يصف اعتماد T على كل من طول المسار والتركيز.

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-abc} \quad (8 - 4)$$

حيث a هو ثابت يضم كلاً من k و k' . و

$$\log T = \log \frac{P}{P_0} = -abc \quad (9 - 4)$$

والأسهل أن نتخلص من الإشارة السالبة على الطرف الأيمن وأن نقوم بتعريف حد جديد هو "الامتصاص".

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad (10 - 4)$$

حيث تمثل A الامتصاص. تعد هذه المعادلة الصيغة الأعم لقانون بير. وتجدر للملاحظة أن الامتصاص هو الذي يتناسب

إن قانون بير بسيط بمسألة abc

طرداً مع التركيز.

تغطي النسبة "الكثيرة للإصدار" بالمعادلة:

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (14 - 11)$$

يمكن إعادة ترتيب المعادلة 14 - 10. وبما أن $T = \%T/100$ إذن:

$$A = \log \frac{100}{\%T} = \log 100 - \log \%T$$

أو

$$A = 2.00 - \log \%T$$

(14 - 12)

$$\%T = \text{antilog} (2.00 - A)$$

يقدر طول المسار في المعادلة 14 - 10 بالسم والتركيز بالفرامات في اللتر. يدعى الثابت ϵ بمعامل الامتصاص وهو يعتمد على طول الموجة وعلى طبيعة المادة الماصة. ويتغير الامتصاص في طيف الامتصاص مع طول الموجة بتناسب طردي

مع ϵ (حيث يكون كل من b و c ثابتين). يسمى جملته معامل الامتصاص في الوزن الجزيئي للمادة الماصة الامتصاص الجزيئي ϵ . وهكذا:

$$A = \epsilon bc$$

(14 - 13)

حيث تقدر c هنا بالمول في اللتر. يكون طول مسار الخلية في فوق البنفسجي والمرئي من الطيف عادة 1 سم، ووحدات ϵ هي سم^{-1} ل، بينما ϵ هي سم^{-1} غ $^{-1}$ ل. ويمكن استخدام الامتصاص ϵ بواحدات غير g/l ، وكذلك يمكن مثلاً، التعبير عن التركيز بواحدات (ppm). ولكن الواحدات المعتمدة للنشر فهي كما تقدم وصفه ولا يطبق قانون بير إلا في حال الضوء الوحيد اللون لأن معامل الامتصاص يتغير مع طول الموجة.

$$\epsilon = \text{cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$$

$$\epsilon = \text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

لقد استخدمنا هنا التسميات والرموز الموصى بها من قبل مجلة "الكيمياء التحليلية". وقد تظهر بين الحين والآخر، لاسيما في المنشورات القديمة مصطلحات أخرى مثل الكثافة الضوئية بدلاً من الامتصاص ومعامل الانطفاء بدلاً من القدرة على الامتصاص، ولكن استعمالها لم يعد معمولاً به في الوقت الحالي. وبضم الجدول 14 - 4 بعضاً من التسميات القديمة.

الجدول 14 - 4 التسمية المطلوبة

الأسماء أو الرموز القديمة	الأسماء المعتمدة
الكثافة الضوئية (OD)، الانطفاء الامتصاصية	الامتصاص (A)
معامل الانطفاء، قرينة الامتصاصية	الامتصاصية (ε)
قرينة للـ ϵ أو ϵ	طول للمر (b)

هناك العديد من رموز قانون
يو في النشرات العلمية. نورد
بعضاً منها.

الاصطنار (T)
طول الموجة (nm)

الاصطنارية، العيور
ميلي ميكرون (mμ)

مثال (14 - 1): تعين عينة موضوعة في خلية 1 سم بواسطة مطياف بحيث تصلر 80 % من الضوء لدى طول موجة محددة. فإذا كان معامل امتصاص هذه المادة لدى طول الموجة هذا يساوي 2 فما هو تركيز المادة؟

T
بلا واحداثات المحصر واحداثات
الامتداد.

الحل:

بما أن النسبة المئوية للضوء للإصطنار هي 80 % لنا فإن $T = 0.80$

$$\log \frac{1}{0.80} = 2.0 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \times 1.0 \text{ cm} \times c$$

$$\log 1.25 = 2.0 \text{ g}^{-1} \text{ L} \times c$$

$$c = \frac{0.10}{2.0} = 0.050 \text{ g / L}$$

مثال (14 - 2): لوحظ أن محلولاً يحتوي 1.00 ملغ من أيون (كمعدن الأيوسينات مثلاً) في 100 مل، يصلر 70.0 % من الضوء الوارد بالمقارنة مع شاهد مناسب (أ) ما هو امتصاص المحلول لدى طول الموجة هذا؟ (ب) ما هو كسر الضوء الذي سيصدره محلول تركيزه أكبر بأربعة أضعاف؟

الحل:

$$T = 0.700$$

(أ)

$$A = \log \frac{1}{0.700} = \log 1.43 = 0.155$$

$$0.155 = ab (0.0100 \text{ g/L})$$

(ب)

$$ab = 15.5 \text{ L/g}$$

لذلك

$$A = 15.5 \text{ L/g} (4 \times 0.0100 \text{ g/L}) = 0.620$$

$$\log \frac{1}{T} = 0.620$$

$$T = 0.240$$

لقد كان بالإمكان حساب امتصاص المحلول الجديد بشكل مباشر أكثر كالتالي:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{abc_1}{abc_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

$$A_2 = A_1 \times \frac{c_2}{c_1} = 0.155 \times \frac{4}{1} = 0.620$$

مثال (14 - 3): تفاعل الأمينات RNH_2 مع حمض ألر (حمض البيكريك) لإعطاء يكرات الأمين التي تتمتع بشدة عند 359 nm ($\epsilon = 1.25 \times 10^4$). يذاب مقدار 0.1165 غراماً من أمين مجهول في الماء ثم يمدد إلى 100 مل. فإذا كان امتصاص هذا المحلول 0.454 لدى 359 nm باستعمال خلية 1 سم، فما هو الوزن الصافي للأمين؟ ما هي الصيغة المحتملة؟

الحل:

$$A = \epsilon bc$$

$$0.454 = 1.25 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \times 1.00 \text{ cm} \times c$$

$$c = 3.63 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{في المحلولة الأصلية } c = \frac{(3.63 \times 10^{-6} \text{ mol/L}) (0.250 \text{ L})}{1.00 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} = 9.08 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\frac{0.1155 \text{ g}}{9.08 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 127.2 \text{ g/mol}$$

إن الوزن الصافي للكلوروثانيلين، $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ، يساوي 127.6، لذلك من المحتمل أن يكون هو الأمين للعينة.

مثال (14 - 4): يعين الكلوروثانيلين في عينة بشكل مشابه لبيكرات الأمين في المثال السابق. تفاعل عينة وزنها 0.0285 غراماً مع حمض البيكريك وتمدد إلى 1 لتر. يعطي المحلول امتصاصاً يساوي 0.368 في خلية 1 سم. ما هي النسبة المئوية للكلوروثانيلين في العينة.

الحل:

$$A = \epsilon bc$$

$$0.368 = 1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \times 1.00 \text{ cm} \times c$$

$$c = 2.94 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{كلوروثانيلين } (2.94 \times 10^{-6} \text{ mol/L}) (127.6 \text{ g/mol}) = 3.75 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\frac{3.75 \times 10^{-3} \text{ g}}{2.66 \times 10^{-2} \text{ g}} \times 100\% = 18.0\%$$

مختلطات: Mixtures

من الممكن إجراء الحسابات الكمية في حالة اختواء المحلول على نوعين ماصين طيفاهما متداخلان. ويتضح من قانون بير أن الامتصاص الإجمالي A عند طول موجة معين يساوي مجموع امتصاص المواد الماصة جميعها. ومن أجل مادتين ماصتين، وإذا كانت c مقدرة بالفرامات في اللتر نجد أن.

$$A = a_x b c_x + a_y b c_y \quad (14 - 14)$$

أو إذا كانت c مقدرة بالمول في اللتر

$$A = \epsilon_x b c_x + \epsilon_y b c_y \quad (15 - 14)$$

حيث يشير النتيان x و y إلى المادتين في المزيج.

لندرس، كمثال، تعيين مادتين x و y مبيّن طيفاً امتصاصهما في التركيز المعطى بالخطين للمستمرين في الشكل 14 - 10، ومبين طيف مزيجهما بالخط المنقطع. وبما أن هناك مجهولين، يجب إجراء قياسين. وتكتسب التقنية بانتقاء طولي موجة لإجراء القياس، الأول يقع عند قمة امتصاص x (الشكل 14 في الشكل). والآخر عند قمة امتصاص y (الشكل 12 في الشكل). نكتب عندئذ:

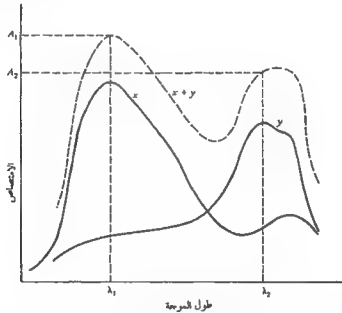
$$A_1 = A_{x1} + A_{y1} = \epsilon_{x1}bc_x + \epsilon_{y1}bc_y \quad (16 - 14)$$

$$A_2 = A_{x2} + A_{y2} = \epsilon_{x2}bc_x + \epsilon_{y2}bc_y \quad (17 - 14)$$

حيث A_1 و A_2 هما الامتصاصان عند طولي الموجة 1 و 2 على التوالي (من أجل المزيج)، و A_{x1} و A_{y1} هما امتصاصا x و y عند طول الموجة 1، و A_{x2} و A_{y2} هما امتصاصا x و y على التوالي، عند طول الموجة 2.

وبالمثل ϵ_{x1} و ϵ_{y1} هما الامتصاصان الموليّان لكل من x و y عند طول الموجة 1، بينما ϵ_{x2} و ϵ_{y2} هما الامتصاصان الموليّان لكل من x و y على التوالي، عند طول الموجة 2. و يبين هذان الامتصاصان الموليّان بإجراء القياس على عمولين

نقيين يختريان x و y (معلومي التركيز للمزيج) لدى طولي الموجة 1 و 2 (ϵ لا يتعلق لدينا بمجولان x و y لذا نحتاج لكتابة معادتين يمكن حلها آنياً).



الشكل 14 - 10 طيف امتصاص المادتين النقيتين x و y ومزيج منهما بالواكيز ذاتها في المحالين.

لذلك نحصل على معادتين لا نجهان سوى مجهولين هما x و y يمكن حسابهما بحل المعادتين 14 - 18 و 14 - 17 آنياً.

مثال (14 - 8): يراكب طيف امتصاص كل من ثنائي كرومات البوتاسيوم و بيرمنغنات البوتاسيوم في محلول 1 M من H_2SO_4 و $K_2Cr_2O_7$ قمة امتصاص عند 440 nm و $KMnO_4$ عصابة عند 545 nm (القمة في الواقع تكون عند 525 nm، ولكن تستخدم عادة الموجة الأطول حيث يكون تداخل $K_2Cr_2O_7$ أقل). حل مزيج بقياس الامتصاص لدى طولي الموجة هذين، وحصل على النتائج التالية:

$A_{440} = 0.405$ ، $A_{545} = 0.712$ في خلية 1 سم (تقريباً، فالطول الدقيق غير معروف). وقد أعطى عمولان الأول من $K_2Cr_2O_7$ ($1.00 \times 10^{-3} M$) والثاني من $KMnO_4$ ($2.00 \times 10^{-4} M$) في H_2SO_4 1 M، باستعمال الخلية ذاتها، النتائج التالية:

$$A_{Cr,440} = 0.374, A_{Cr,545} = 0.009, A_{Mn,440} = 0.019, A_{Mn,545} = 0.475$$

احسب تركيزي الممتصات وثلاثي الكرومات في علول العينة.

الحل:

إن طول المسار b ليس معلوماً تماماً، ولكن بما أن الخلية ذاتها تستخدم في جميع القياسات لذلك فهو ثابت. يمكننا

حساب الجداء ϵb من قياسات الامتصاص ثم استعمال هذا الجداء الثابت في الحسابات
(نلحقه بالثابت k):

$$0.374 = k_{Cr,440} \times 1.00 \times 10^{-3}; \quad k_{Cr,440} = 374$$

$$0.009 = k_{Cr,545} \times 1.00 \times 10^{-3}; \quad k_{Cr,545} = 9$$

$$0.019 = k_{Mn,440} \times 2.00 \times 10^{-4}; \quad k_{Mn,440} = 95$$

$$0.475 = k_{Mn,545} \times 2.00 \times 10^{-4}; \quad k_{Mn,545} = 2.38 \times 10^3$$

$$A_{440} = k_{Cr,440} [Cr_2O_7^{2-}] + k_{Mn,440} [MnO_4^-]$$

$$A_{545} = k_{Cr,545} [Cr_2O_7^{2-}] + k_{Mn,545} [MnO_4^-]$$

$$0.405 = 374 [Cr_2O_7^{2-}] + 95 [MnO_4^-]$$

$$0.712 = 9 [Cr_2O_7^{2-}] + 2.38 \times 10^3 [MnO_4^-]$$

بحل جملة للمعادلتين آنياً ينتج:

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 1.01 \times 10^{-3} M; \quad [MnO_4^-] = 2.95 \times 10^{-4} M$$

لاحظ أنه من أجل Cr عند 545 nm حيث تتداخل مع قمة Mn الرئيسية، فبسبب الامتصاص إلى رقم واحد، لأنه صغير جداً. وهذا جيد إذ كلما صغر الامتصاص كانت الحاجة إلى تصحيح القراءة أصغر. والوضع المثالي أن يكون صفراً.

وإذا تراكب الطيفان عند طول موجة واحدة فقط، يصبح الحل أبسط وأكثر سهولة. مثلاً إذا لم يتراكب طيف x مع طيف y عند طول الموجة 2، فإن بالإمكان تعيين تركيز y من قياس واحد عند طول الموجة 2، تماماً كما لو كانت المادة y غير موجودة في مزيج. ثم بحسب بعد ذلك تركيز x من الامتصاص لدى طول الموجة 1 بطرح إسهام y في الامتصاص عند طول الموجة هذا، أي من المعادلة 14 - 16. وبنتي، بالطبع، أن يمين معادل الامتصاص للولي لـ y عند طول الموجة 1. أما إذا لم يكن هناك تراكب لأي من الطيفين لدى طول موجة القياس (وهي عادة عند الامتصاص الأعظم) فيمكن تعيين كل مادة على حدة بالطريقة المعتادة.

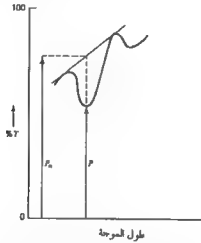
افترضنا أثناء إجراء هذه القياسات المختلفة أن قانون بير ينطبق في كل مجال التركيز المستعملة. وإذا كانت إحدى المواد أكثر تركيزاً من الأخرى، فقد يكون امتصاصها كبيراً لدى كلا طولي الموجتين بالمقارنة مع امتصاص المادة الأخرى فيكون تعيين هذه المادة الأخرى غير دقيق.

تتضمن الأجهزة الرقمية الحديثة التي تسجل كامل طيف المحلول حساباً قادراً على حساب تراكيز عدة مواد بمجولة في العينة ذات الطيف للتداخل وذلك باستعمال قيم الامتصاص عند العديد من الأطوال الموجية المختلفة، وتقوم بحل للمعادلات الآتية. انظر مقاييس الطيف الشبكية اليدوية في القسم 14 - 9.

يمكن بالقياسات في أطوال موجية مصددة تحل نصف دسة من لوكيات وزيد. القسم 14 - 25 والشكل 14 - 9.

القياسات الكمية من طيف تحت الأحمر: Quantitative Measurements from Infrared Spectra

تسجل أجهزة قياس الطيف تحت الأحمر عادة نسبة الإصدار للثوية كتابع لطول الموجة. ويؤدي وجود الإشعاع المباشر، في قياسات IR، لا سيما في التركيز العالية، إلى جعل تطبيق قانون بير أمراً صعباً. كذلك، يلزم، نتيجة للمنايع الضعيفة، استعمال شقوق عريضة نسبياً (كما يتسبب بانزياحات ظاهرية عن قانون بير). ولهذا تستخدم عادة طرق احتياطية في التحاليل الكيفية في تحت الأحمر، مع إبقاء الشروط التحريية ثابتة. وتستخدم عادة طريقة "خط الأساس" أو "طريقة النسبة" وهذا موضح في الشكل 14 - 11. تختار عادة قمة لا تقع قريباً من غيرها من قمم مادة الاختبار أو المواد

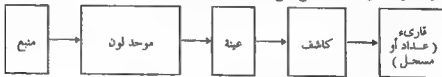


الشكل 14 - 11 طريقة خط الأساس للقياس الكمي في منطقة تحت الأحمر من الطيف

الأخرى. يرسم خط مستقيم عند أساس المعصية، وتقاس P و P_0 لدى قمة الامتصاص. (يبدو للنحني هنا مقولاً بالمقارنة مع طيف الامتصاص العادي، إذ يسجل هنا الإصدار بدلالة طول الموجة) يرسم $\log P/P_0$ بدلالة التركيز بالطريقة المعهودة. تقارن النتائج المعيارية التي أجريت بالشروط التحريية نفسها. وتؤدي هذه التقنية إلى جعل الأخطاء النسبية أصغر، ولكنها لا تزيل الأخطاء البسيطة الجمعية، كذلك التي تتسبب باضطراب خط الأساس.

14 - 7 مبادئ الأجهزة: Principles of Instrumentation

إن مقياس الطيف هو جهاز يقوم بتفريق الإشعاع للتعهد اللون إلى أطوال موجة مختلفة. ويضم الشكل 14 - 12 مخطط الأجزاء الرئيسة في مقياس الطيف. وتحتاج جميع مقاييس الطيف إلى:



الشكل 14 - 12 مخطط أجزاء مقياس الطيف الرئيسية

- (1) منبع للإشعاع المستمر يشمل أطوال الموجة للمعينة.
- (2) موحد اللون لإنتقاء عصابة ضيقة من أطوال الموجة من طيف المنبع.

(3) كاشف أو محول لتحويل طاقة الإشعاع إلى طاقة كهربائية.

تعتمد النقاط أجزاء الجهاز على منطقة طول الموجة.

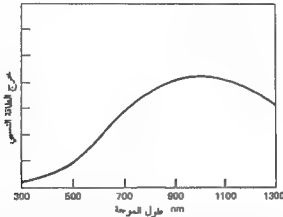
(4) أداة (device) لقراءة استجابة الكاشف. ويمكن أن تسبق العينة للوحدة اللوني أو تليه. يتغير كل من هذه الأجزاء، باستثناء أداة القراءة، بحسب منطقة طول الموجة.

المصادر: Sources

يجب أن يكون للمنبع خرج إشعاع قابل للكشف بسهولة وسرعة في مجال طول الموجة الذي جرى تصميم الجهاز للعمل فيه. وليس هناك أي منبع يمتلك خرجاً طيفياً ثابته. والمنبع الأكثر استعمالاً في منطقة المرئي هو "مصباح سلك التنغستن المتوهج" ويوضح الشكل 14 - 13 الخرج الطيفي النموذجي لمصباح تنغستن. ويبدأ مجال طول الموجة للفيد من 325 أو 350 nm حتى 3 μm ، لذلك يمكن استعماله في فوق البنفسجي القريب وفي تحت الأحمر القريب أيضاً. ويمكن

المنبع:
مرئي - مصباح موهج
UV - أنبوب طيفي من Hg أو D₂
IR - أكسيد معدن ترابي نادر أو كبريت السيليكون المتوهج.

إزاحة طول موجة الإصدار الأعظمي إلى أطوال الموجة الأقصر بزيادة فرق الكمون المطبق على المصباح وبالتالي درجة حرارة السلك، ولكن ذلك يؤدي إلى تقصير عمره. ولهذا السبب يكون من الضروري استعمال منبع طاقة ثابت ومنظم لتشغيل المصباح. وينطبق هنا على المصادر الأخرى من أجل المناطق الأخرى من الطيف كذلك، وتستخدم أحياناً مدعرة θ - فولط كمنبع للكمون.



الشكل 14 - 13 هيئة الإشعاع كناتج لفلون لموجة لمصباح تنغستن نموذجي في 3000 K

يستخدم في منطقة فوق البنفسجي أنبوب تفريغ من الهيدروجين أو الديتريوم المنخفض الضغط. ويمكن استخدام أيًا من الاثنين ابتداءً من 185 حتى 375 nm تقريباً. ولكن لمصباح الديتريوم خرجاً طيفياً، يبلغ ثلاثة أضعاف ما لمصباح الهيدروجين. وينبغي أن تمتلك منابع فوق البنفسجي نافذة من الكوارتز، لأن الزجاج يمتص الإشعاع فوق البنفسجي. ويستخدم عادة الماء في تبريدها لتخلص من الحرارة المنتشرة.

إن إشعاع تحت الأحمر هو بشكل أساسي عبارة عن حرارة، لذلك تستخدم عادة الأسلاك الساخنة أو المصابيح الضوئية أو مواد السيراميك المتوهج كمنابع في هذه المنطقة. إن قمة توزع الطاقة من منابع الجسم الأسود تكون ما بين 1000 - 2000 nm (تحت الأحمر القريب) ثم ما يلبث أن يتضاءل في IR الوسطي. وتعمل مقاييس طيف تحت الأحمر عادة

في المجال 2 إلى 15 μm ، وبسبب انخفاض شدة الإشعاع في هذه المنطقة تستعمل شقوق عريضة نسبياً لزيادة خرج الضوء ولكن هذا يؤدي إلى إتفاص تفرق الطول الموجي. ولذلك يفضل استعمال مقياس تدخّل بسبب خرجها الزائد (انظر جهاز IR بتحويل فوريه فيما يلي). ومن منابع تحت الأحمر الترمودجية "وهاج نرست". وهو قضيب مؤلف من خليط من الأكاسيد الزجاجية النادرة. ويحتك معامل درجة حرارة سالبة للمقاومة وهو غير ناقل في درجة حرارة الغرفة. لذلك ينبغي تسخينه لإثارته كي يصدر الإشعاع، ولكنه ما إن يبدأ العمل حتى يصبح ناقلاً ويعطي إشعاعاً أعظمياً عند 1.4 μm أو 7100 سم⁻¹ (1500 إلى 2000 °C). ومن منابع تحت الأحمر الأخرى "الغلوبار" "القضيب الموهج"، وهو قضيب من كربيد السيليكون المصنّف مسخن إلى حوالي 1300 إلى 1700 °C. ويحصل إشعاعه الأعظمي عند 1.9 μm تقريباً (5200 سم⁻¹) وينتهي تبرده بالماء وهذا المنبع أقل شدة من وهاج نرست، ولكنه أكثر ملاءمة من أجل الأمواج الأطول من 15 μm لأن شدته تتناقص بسرعة أقل. ليس لمانع IR حماية ضد الجو لعدم وجود مادة مغلقة مناسبة.

وي مطيافية التفلور (التألق)، تتناسب شدة التفلور مع شدة منبع الإشعاع (انظر قياسات التفلور) وتستخدم منابع UV مستمرة متنوعة لإثارة التفلور (انظر أدناه). وقد أصبح لاستعمال الليزر أهميته في هذا المجال، لأن لمانع الإشعاع الوحيدة اللون هذه شدة عالية. ولا تفيد في إثارة التفلور سوى تلك المنابع التي تليزر في منطقة فوق البنفسجي. فليزر النروجين (337.1 nm)، الذي لا يشغل إلا بنمط نبضي (أكثر منه موجة مستمرة أو نمط CW)، يفيد في ضخ الليزر الصبغية القابلة للتوليف، وتحتوي الليزر الصبغية على محاليل مركبات عضوية تبدي تفلوراً في مناطق الـ UV أو المرئي أو تحت الأحمر. ويمكن توليفها على مجال من أطوال الموجة من 20 إلى 50 nm. كذلك فإن الليزر المولّقة مفيدة كمنابع في مطيافية الامتصاص لأنها توفر تفرقاً جيداً (تقريباً 1 nm) وخرجاً عالياً، ولكنها تسمّل لأن تكون أقل ثباتاً من المنابع المستمرة. وتتوافر الليزر المولّقة من 265 إلى 800 nm. ونحتاج للعمل في مجال الليزر هي منابع وحدة اللون شديدة وضلع كمنابع تفلور.

وسوف نرى فيما يلي كيف يمكن تعديل الأجهزة لتابعة التغيرات في شدة المنبع مع طول الموجة وكذلك تغيرات حساسية الكشف مع طول الموجة

المجلد 14 - 5 موجات الليزر العامة

الليزر	طول الموجة nm	القوة W
بلورة إيريونيّة	694.3	1 - 10 MW
ياقوت ^a	1064.0	25 MW (8 - 9 ns)
غاز		
He-Ne	632.8	0.001 - 0.05
He-Cd	441.8	0.05
	325.0	0.01
	514.5	7.5
	496.6	2.5
	488.0	8.0
	476.5	2.5
	465.8	7.0

1.3	457.9	
3.0	333.6 - 363.8 (4 lines)	
1.2	752.5	Kr*
3.5	647.1	
1.5	530.9	
0.4	482.5	
0.5	468.0	
1.8	413.1	
0.8	406.7	
2.0	337.5 - 356.4 (3 lines)	
200 kW (300 ps)	337.1	نرجين [®]

®: تشمل وتحتل فقط القضيبي والقيم المطقة مثل استطاعة القصة (تساع القصة).

موجّهات اللون: Monochromators

يتألف موحد اللون، بشكل رئيسي، من عدسات أو مرآة لتبهر (تمحرق) الإشعاع، ومن شقوق الخروج والدخول لمنع الإشعاع غير المرغوب به والمساعدة في التحكم في النقاة الطيفية للإشعاع الصادر من موحد اللون، ومن وسط تبهر "لفصل" الأطوال الموجية للإشعاع المتعدد الموجات الوارد من المنتج. وهناك غمطان أساسيان من الأدوات المبعثرة هما، "الموشور" و"شبكة الإنعراج". كما يمكن استخدام أنماط متعددة من المرشحات الضوئية لإنتقاء الأطوال الموجية النوعية.

1 - **المواشير: Prisms** عندما يمر الإشعاع الكهرمغناطيسي عبر موشور، ينكسر، لأن قرينة انكسار زجاج الموشور تختلف عن قرينة الهواء. تعتمد قرينة الإنكسار على طول الموجة وكذلك درجة الإنكسار. فالأطوال الموجية القصيرة أكثر انكساراً من الموجات الأطوال. ويؤدي مفعول الإنكسار إلى "تشتت" الأطوال الموجية بعضها عن بعض إلى أطوال موجية مختلفة. (الشكل 14 - 14). ويمكن بتدوير الموشور إمرار الأطوال الموجية المختلفة من الطيف خلال شق الخروج وعبر العينة. ويعمل الموشور بشكل مرضي في منطقتي المرئي وفوق البنفسجي كما يمكن استعماله في منطقة تحت الأحمر



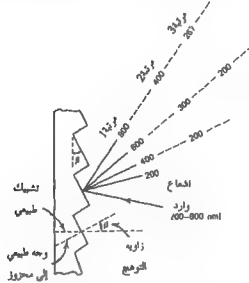
الشكل 14 - 14 تشتت الضوء المتعدد الألوان بالموشور

ولكن، بسبب "التشتت اللاخطي"، فإن عمله يكون أكثر كفاءة في مناطق الموجات القصيرة. يمكن استعمال المواشير والعدسات الزجاجية في منطقة المرئي من الطيف، ويتبغي استعمال الكوارتز أو السيليكا المصهورة في منطقة فوق البنفسجي. كما يمكن استعمال هذه الأخيرة في منطقة المرئي.

أما في منطقة تحت الأحمر، فلا يصدر الزجاج أو السيليكا المصهورة سوى القليل من الضوء، لذلك يجب أن تكون المواشير والأقسام الضوئية الأخرى مصنوعة من هالوجينيات المعادن القلوية والقلوية الأرضية، الشفافة للإشعاع تحت الأحمر.

ويستخدم كلور الصوديوم (الملح الصخري) في معظم الأجهزة ويفيد في كامل المنطقة من 2.5 إلى $15.4 \mu\text{m}$ (4000 إلى 850 cm^{-1}). ومن أجل الموجات الأطول يمكن استعمال KBr (10 إلى $25 \mu\text{m}$) أو CsI (10 إلى $38 \mu\text{m}$). ويجب الحفاظ على المواشير والعدسات (وعلى حجرة موحّد اللون) جافة على الدوام.

2 - **شبيكات الانعراج:** *Diffraction Gratings* تتألف هذه من عدد كبير من الخطوط المتوازية (حزوز) مسطّرة على سطح شديد الصقل من الألمنيوم، حوالي 15000 إلى 30000 خطاً في الإنش الواحد في مناطق المرئي وفوق البنفسجي و1500 - 2500 في الإنش الواحد في منطقة تحت الأحمر. تعمل الحزوز كمراكز تشتت للأشعة الساقطة على الشبكة.



الشكل 14 - 15 انعراج الإشعاع من شبكة انعراج

وتكون النتيجة حدوث تشتت متساو لجميع الأطوال الموجية بترتبة محددة، أي "تشتت خطي" (الشكل 14 - 15). تعتمد قوة الفصل على عدد الخطوط المحززة، ولكن، بشكل عام، تكون قوة فصل الشبيكات أفضل منها في المواشير ويمكن استخدامها في جميع مناطق الطيف. وهي تناسب بشكل خاص، منطقة تحت الأحمر بسبب تشتتها المتساوي للموجات الطويلة. إن تحضر الشبيكات عملية صعبة والأصلية منها غالبية الثمن. ولكن يمكن تحضر العديد من نسخ لشبيكات من شبكة أصلية ويتم ذلك بتقطيع الشبكة بطبقة رقيقة من راتنج الإيوكسي، تقشر بعد وضعها للحصول على

لنسعة المطلوبة. وتجعل عاكسة "بالنة" السطح. إن نسخ الشبيكات هذه أقل كلفة تستعمل في الأجهزة الصغيرة الرخيصة نسبياً.

الفتحة بالشبيكات مسطحة عن طول الموجة ولكن الشدة تظهر بتفاوتها.

تغير شدة الإشعاع الذي تعكسه الشبكة بتغير طول الموجة، حيث يعتمد طول الموجة ذات الشدة الأعظم على زاوية انعكاس الإشعاع من سطح الحز في الشبكة المضاعفة. لذلك تضاع الشبيكات بزوايا معينة من أجل مناطق أطوال الموجات معينة، فالمضاعفة من أجل منطقة الأزرق لا تعني في شيء في مقياس طيف تحت الأحمر. كذلك تنتج الشبيكات إشعاعاً

"مضاعفات" الإشعاع الوارد (انظر الشكل 14 - 15). وتسمى هذه للمضاعفات "المراتب الأعلى" للإشعاع. والمرتبة الرئيسة تدهي المرتبة الأولى، وضعف طول الموجة

تضاعف الزاوية الأعلى بشكل الفضل.

يدعى المرتبة الثانية، وثلاثة أمثال طول الموجة المرتبة الثالثة، وهكذا. تكون مراتب الطيف الأعلى، عادة، أكثر تشتتاً ويزداد عندها الفصل. ونظراً لنشوء المراتب الأعلى، ينبغي ترشيح الإشعاع عند أطوال الموجة الأقل من المنطقة الطيفية،

في التطور يمكن أن يتداخل إشعاع مرتبة أعلى من طول موجة صادرة (أولية) أقصر، مع طول موجة أولية أعلى فيد القياس. يجب ترشيح الإشعاع الأولي الأقصر قبل الوصول إلى الشبكة. (انظر 14 - 8 والملاحظات الوحدية المرفقة).

ولاً استندلح مراتبه الأعلى مع الإشعاع المطلوب. ويمكن تحقيق ذلك بأنماط مختلفة من المرشحات الضوئية (انظر أدناه) التي لا تمرر الإشعاع إلا فوق طول موجة معين. مثلاً إذا تشتت الإشعاع الوارد من عينة مشعة (غزل على المنبع في مطياف) في المجال 400 nm إلى 700 nm (بالفلور)، فإن أي إشعاع من العينة لدى، مثلاً، 325 nm سيكون له مرتبة ثانية لدى 650 nm تتداخل مع إشعاع المرتبة الأولى عند 650 nm. ويمكن ترشيح هذا الإشعاع بوضع مرشح بين العينة للمشعة والشبكة يزيل أي إشعاع ≥ 400 nm من مسار الحزمة الواردة، وعندئذ لن يصل الإشعاع 325 nm إلى الشبكة.

وتعاني الشبكات المسطّرة من مشكلة الأحياء ghosting المرتبطة بالأخطاء الدورية للوالب محرك السطو. لا سيما إذا استعملت الشبكات مع منابع الإشعاع العالي الشدة (مثلاً في أجهزة الفلور - انظر أدناه). وينخفض هذا الضوء المشتت إلى درجة كوى باستعمال الشبكات الجغرافية (الكاملة الارتسام). وتصنع هذه بتبريض طبقة مقاومة للضوء، على ركازة مناسبة، إلى غط التداخل الناتج عن حزمي ليزر وحيدتي اللون، يتبعها إظهار تصويري للحصول على الخرز، ثم عملية طلي لتأمين الانعكاس ويؤدي مظهر الخط الأكثر نعومة إلى انخفاض تبدد الضوء. كذلك يمكن إنتاج هذه الشبكات على سطوح منحنية واستعملها في تجميع الضوء، مما يسمح بالاستغناء عن المرايا والعدسات التي تتسبب في عسارة الضوء. إن كلفة هذه الشبكات أعلى بشكل محسوس من الأنماط التقليدية، ولكن استعمالها ينتشر في المقاييس الطيفية المستعملة لقياس العينات المشعة كما في التحليل بالفلور.

3- المرشحات الضوئية: Optical Filters يمكن استخدام أنماط متنوعة من المرشحات الضوئية لعلل أطوال موجة محددة من الضوء. وهناك مرشحات تمرر العصابت الضيقة ومرشحات حادة المقطع ومرشحات تداخل. ويصنع النوعان الأول والثاني عادة من الزجاج ويعتبران على (أصيف) كيميائية تمتص كل الإشعاع باستثناء المطلوب إمراره. ويختص النوع الثاني من المرشحات كل الأطوال الموجية حتى طول موجة معين، ويمرر الموجات الأطول من ذلك الحد. أما مرشحات التداخل فتتألف من طبقتين من الزجاج ترسب على سطحيهما رقاقة نصف شفافة من المعدن، وتوضع بينهما طبقة من مادة شفافة كالكوارتز أو فلور الكالسيوم. ويظهر الشعاع الساقط على المرشح تداخلاً فائياً، باستثناء عصابة ضيقة من الإشعاع صمم المرشح خصيصاً لإمرارها ويتناقص عرض عصابة المرشح مع ازدياد الإشعاع المرسل.

خلايا: Cells

الخلايا:

UV - كولو.

فوتو - دجاج كولو.

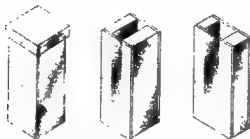
IR - بلورات من ملح.

ينبغي أن تكون الخلية الحاملة للعين، (عادة محلول) شفافة في منطقة طول الموجة المقاسة. ولواد الموصوفة سابقاً من أجل الأجزاء الضوئية تستخدم في صنع خلايا الأجهزة المصممة لمختلف مناطق الطيف.

فالخلايا المصممة للاستعمال في مطيافيات المرئي وفوق البنفسجي هي عبارة عن

حقن شعاعته 1م (المسافة الداخلية بين السطوح المتوازية). وهذه موضحة في الشكل 14 - 16. وفي أجهزة تحت الأحمر هناك أنماط متنوعة من الخلايا. وأكثرها شيوعاً الخلية ذات الناقلين من كلور الصوديوم. وتتوافر لهذه الأغراض خلايا

الناجئة للشحانة وهي النوع الأكثر استعمالاً. وبالطبع ينبغي أن لا تتأثر الخلية بالذهب، لذا يحافظ على خلايا كلور الصوديوم معزل عن الرطوبة (تحفظ في بخاف) ولا يستعمل معها المذيبات الرطبة. وهي تحتاج إلى صقل دوري لإزالة الضبابية" الناجمة عن التلوث بالرطوبة. وتستخدم عادة نوافذ كلور النفضة في العينات الرطبة أو المحاليل المائية. وهذه الخلايا طرية وتكمد بتعرضها للضوء المرئي.



الشكل 14- 16 بعض خلايا المرئي وفوق البنفسجي النموذجية

ويضم الجدول 14- 6 خصائص العديد من المواد المصنوعة للضوء في تحت الأحمر. إن تحضير المسارات القصيرة اللازمة في مطيافية تحت الأحمر عملية شاقة، لا سيما عندما تحتاج إلى إعادة صقل النوافذ، لذلك فالتحليل في تحت الأحمر ليس بالدقة المطلوبة. ويساعد في تحسين الدقة استخدام مرجع داخلي. ويمكن قياس طول مسار الخلية الفارغة من غطاء أهداف التفاعل وكذلك توجد أنواع من الخلايا للقياسات الشحانة يبدأ من 0.002 مم وحتى 3 مم.

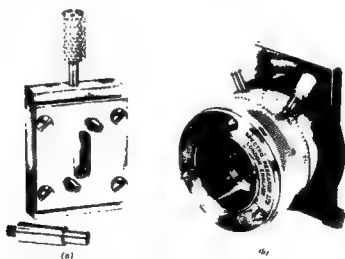
عندما توجد العينة على شكل سائل نقي، يجري قياسها عادة دون تمديد "صرفاً". في منطقة تحت الأحمر، وهذا ما يجري بالفعل عندما يكون الكيميائي العضوي يصعد الكشف عن هوية مركب جديد مجهول أو التأكد من نقيته. وينبغي لهذه الغاية أن يكون طول الخلية قصيراً كي يبقى الامتصاص ضمن المجال المثالي العملي، عادة يكون طول الخلية بين 0.01 إلى 0.05 مم. ولدى تحضير عوارل العينة، يقلص عادة تركيز عال إلى حد ماء، وذلك لعدم وجود مذيب شفاف تماماً في منطقة تحت الأحمر، ويؤدي هذا التغير إلى إبقاء امتصاص المذيب أصغر، وهنا أيضاً تبقى الحاجة قائمة لاستخدام خلايا قصيرة عادة 0.1 مم أو أقل.

الجدول 14- 6 خصائص مواد تحت الأحمر

المادة	المجال المقيد cm^{-1}	الخصائص العامة
NaCl	625 - 40,000	مناس للرطوبة، ذواب في الماء، منخفض اشكالية.
KCl	500 - 40,000	مناس للرطوبة، ذواب في الماء.
KBr	400 - 40,000	مناس للرطوبة، أملي تكثفة بعض الشيء من NaCl وأكثر صلابة للرطوبة.
CsBr	250 - 40,000	مناس للرطوبة، ذواب في الماء.
CaF ₂	200 - 40,000	شديد امتصاص الرطوبة، ذواب في الماء، يصلح للدراسة في منطقة الأعداد الموجة الأدنى.
LiF	1425 - 38,333	ذواب بعض الشيء في الماء، يصلح كمادة UV.
CaF ₂	1110 - 77,000	غير ذواب في الماء، يتقزم أغلب المحمض والأسس.
BaF ₂	870 - 67,000	غير ذواب في الماء، مشق ذواب في المحمض NH_4Cl .
AgCl	400 - 10,000	غير ذواب في الماء، عرض للمعادن يكمد لدى التعرض لأطوار الموجة القصيرة والمرئي.

يُحفظ في الظلام		
غير ذائب في الماء، عرض للمعادن يكمد لدى التعرض لأطوال للوحدة القصوة والرئيس، يُحفظ في الظلام.	22,000 - 333	AgBr
غير ذائب في الماء، شديد السمية، ذائب في الأسى، طري، صالح للعمل في ATR.	16,800 - 285	KRS-5
غير ذائب في الماء ولحموض والأسى المائية، هش.	80,000 - 780	ZnS
غير ذائب في الماء ولحموض والأسى المائية، هش.	20,000 - 500	ZnSe
هش، قرينة انكسار عالية.	5000 - 580	Ge
غير ذائب في معظم الحموض والأسى.	83,333 - 1430	Si
	400 - 30	
لا يتأثر بالماء ومعظم للذنيات.	56,800 - 3700	كوارتز UV
لا يتأثر بالماء ومعظم للذنيات.	40,000 - 3000	كوارتز IR
مادة رخيصة للعمل في IR البعيدة.	625 - 10	بولي إيثيلين

ولكون للمواد الصلبة في كثير من الأحيان صعوبة الإختلال في اللذنيات المتوافرة حتى تعطي تركيزاً يكفي لإجراء القياس في منطقة تحت الأحمر. لذلك يلجأ لاستعمال المسحوق ليقاس كمعلق أو كملاط نعين في سائل لزج له قرينة الانكسار من المرتبة نفسها لإنقاص تبخر الضوء. تطحن العينة في السائل، الذي يكون عادة "النيوجل" وهو عبارة عن زيت معدني (انظر الشكل 14 - 4). وتقيد شحوم الكلوروفلورو كربون في أي من الحالات التي يقوم فيها النوجول بحجب أي من عصابات C-H. إن هذه التقنية مفيدة في التحاليل الكيفية ولكنها غير ملائمة في التحاليل الكمية. كما يمكن سحق العينات مع KBr (الشفاف في منطقة تحت الأحمر) ثم تضغط على شكل قرص صغير للاستعمال في القياس. يمكن تحليل الغازات بمطيافية تحت الأحمر، ويستخدم لهذا الغرض خلية طويلة المسار، حوالي 10 سم، علماً بأنه جرى استعمال خلايا ذات طول يصل إلى 20 م ويوجد في تطبيقات خاصة. يبين الشكل 14 - 17 بعض خلايا تحت الأحمر النموذجية.



الشكل 14 - 17 خلايا تحت أحمر نموذجية (أ) خلايا ثابتة الطول (ب) خلايا ذات طول متغير

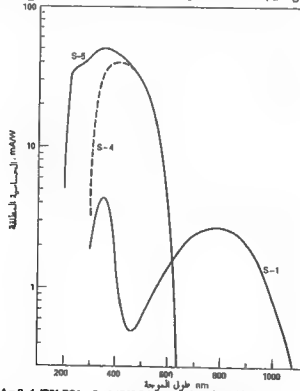
الكواشف: Detectors

تغير الكواشف أيضاً، بتغير منطقة تحت الأحمر المقاسة. ويستخدم عادة أنبوب ضوئي يتألف من كاثود وأنود (أو

خلية ضوئية) في منطقة المرئي وفوق البنفسجي. فعندما يدخل الفوتون نافذة الأنبوب ليصدم الكاثود، يصدر الكترون ويجذب إلى الأنود، مؤدياً إلى مرور تيار يضحى ويقاس وتعتمد استجابة المادة المصدرة للضوء على طول الموجة، ولذلك تتوافر أنابيب مختلفة من أجل مناطق الطيف المختلفة. فمثلاً يستخدم إحداها للجزء الأزرق وفوق البنفسجي، وأنبوب آخر للجزء الأحمر من الطيف. وأنبوب "المضاعف الضوئي" أكثر حساسية من الأنبوب الضوئي في منطقتي المرئي وفوق البنفسجي. وهو بشكل أساسي عبارة عن أنابيب ضوئية عدة متتالية في خلاف

واحد. ويتألف من سلسلة من الالكاتودات (ديودات)، كل منها في كمون أكثر إيجابية (50 إلى 90 V) من سابقه. عندما يتسبب فوتون بإصدار الكترون أولي من الكاثود المصدر للضوء، يتسرع نحو الالكاتود المصدر للضوء التالي حيث يمرر العديد من الالكاتودات الثانوية وتسرع هذه بدورها إلى الالكاتود التالي حيث يمرر كل الكترون ثانوي مزيداً من الالكاتودات، وهكذا وصولاً إلى عشر مراحل من التضخيم على الأقل. تجمع الالكاتودات في النهاية عند الأنود. ويمكن لخرج أنبوب المضاعف الضوئي بدوره أن يضاعف الكوونياً.

وهنا أيضاً، يكون لأنابيب المضاعفات الضوئية المختلفة مميزات استجابة مختلفة حسب طول الموجة. ويوضح الشكل 14 - 18 مميزات الاستجابة لبعض أنابيب المضاعفات الضوئية النموذجية ذات الكاثودات بسطوح مصدرة للضوء مختلفة.



الشكل 14 - 18 بعض الاستجابات الطيفية الضوئية S-5 RCA = 1P28، S-4 RCA = 1P21، S-1 RCA = 7102

وبعد الأنبوب IP28 (سطح S-5) أكثرها شيوعاً لأن بالإمكان استعماله في كل من فوق البنفسجي والأشعة تحت الحمراء (أي في مقياس الطيف المرئي - فوق البنفسجي) ونحتاج منطقة تحت الأحمر إلى سطح A-1-S. وبسبب الحساسية الكبيرة لأنابيب المضاعفات الضوئية، فإنها تحتاج إلى شدة إشعاع أقل وشق أضيق من أجل تحقيق تفريق أفضل لأطوال الموجة. كذلك طورت أنابيب مضاعفة ضوئية تقتصر استجابتها على منطقة فوق البنفسجي (180 إلى 320 nm) وهي ما يسمى "المضاعفات الضوئية الكيفية شمسية" solar-blind photomultipliers. وهي تساعد في إنقاص تأثيرات الضوء المتناثر من الإشعاع المرئي وتصلح كمكشاف UV في الجمل الثلاثية.

تستخدم كواشف شبكة الديود في مقياس الطيف التي تسجل الطيف كاملاً بشكل آلي (انظر 14 - 9). وتتألف شبكة الديود من سلسلة من مئات من ديودات السيليكون الضوئية الموضوعة جنباً إلى جنب على بلورة سيليكون أو على رقاقة (Chip). ويلحق بكل منها مكثف تخزين وتكامل التيار الضوئي المتولد عندما تصدم الفوتونات الديود الضوئي. ويتم قراءتها بالتفريغ الدوري، ولا يلزم أكثر من 5 إلى 100 ميلي ثانية لقراءة كامل الشبكة. فإذا سقط الإشعاع، المبدد إلى أطواله الموجية المختلفة، على سطح شبكة الديود يحصل عندئذ على طيف مسجل. ويظهر الشكل 14 - 19 صورة

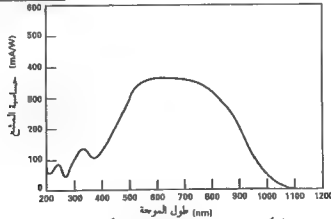


الشكل 14 - 19 صورة لشبكة ديود ذات 1024 عنصراً

لشبكة ديود مؤلف من 1024 عنصراً يلور في حيز لا يزيد عن بضعة سنتيمترات. ومثال استجابة شبكة ديود السيليكون الطيفية تلك التي للسيليكون، نحو 180 إلى 1100 nm، أي في فوق البنفسجي وتحت الأحمر القريب. انظر الشكل 14 -

20. وهو مجال أكثر اتساعاً منه في أنابيب التضاعف الضوئية، وكذلك فإن الكفاءة الكمومية أعلى. وستدرس تصميم مقياس الطيف ذي شبكة الديود في القسم 14 - 9.

تسطح صفوف الديود تسجيل كل الطيف في آن واحد من الـ UV إلى IR القريبة.



الشكل 14 - 20 استجابة طيفية نموذجية لشبكة ديود

تدعى مقاييس الطيف التي تستخدم الأنابيب الضوئية أو أنابيب التضاعف الضوئي (أو شبكات الديود) عادة المطيانات، والقياس المقابل يدعى المطيانية. وبكلام أدق تعرف "بجلة الكيمياء التحليلية" المطياف بأنه مقياس لطيف يقيس "نسبة" القوة الإشعاعية لخزمتين، أي P/P₀، بالتالي يستطيع تسجيل الامتصاص. ويمكن قياس الخزمتين أياً أو بشكل منفصل، كما في أجهزة الخزمة المضاعفة والخزمة المقردة - أنظر أدناه، وعملياً تستخدم أجهزة الأنابيب الضوئية وأنابيب التضاعف الضوئي، تقريباً، دائماً بهذا الشكل. والاستثناء هو عندما تستبدل عينة مشعة بالمنبع المشع، إذ يكون المطلوب

المطياف هو مقياس طيف
مضاعف الخزمة يقيس
الامتصاص مباشرة.

قياس طيف وخزمة العينة، كما في مطيانية الفلور - أنظر أدناه، وإذ تم استبدال مرشح ضوئي بالموشر أو شبكة الإنعراج في مطياف، وكان للمرشح يمرر خزمة ضيقة من أطوال الموجة، فإن الجهاز يسمى عندئذٍ مقياساً ضوئياً (Photometer).

وكما هو الحال في النماذج، فإن الكاشف المستخدم في مناطق المرئي وفوق البنفسجي ليس صالحاً لمنطقة تحت الأحمر. ولكن الإشعاع تحت الأحمر يمتلك خاصية حرارية، لذا يمكن استعمال الكواشف الحرارية التي تحول الحرارة إلى إشارة كهربائية. وتستخدم الموجات الحرارية ومقاييس الإشعاع ككواشف. وتتألف الموجة الحرارية من سلكي معدنيين متغايرين متصلين في نقطتين. فعندما ينشأ فرق في درجة الحرارة بين هاتين النقطتين، ينشأ عنه فرق كسبون يمكن قياسه، وتوضع إحدى الوصلات في مسار الضوء الآتي من اللوح اللوني. أما مقياس الإشعاع والثرموست فيهي مواد تعتمد مقاومتها على درجة الحرارة وتقل مقاومتها بواسطة جسر واطسطن. وتمتاز هذه على الموجة الحرارية بأنها أسرع استجابة (4 ملي ثا، بالمقارنة مع 60 ميلي ثانية)، وهكذا يمكن تحقيق تفريق أفضل وسرعة مسح أكبر. إن استجابة الكواشف الحرارية مستقلة، بشكل أساسي، عن طول الموجة للمقياس.

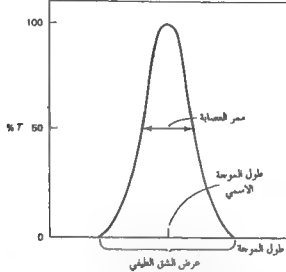
عرض الشق: Slit Width

ذكرنا سابقاً أن من المستحيل الحصول على أطوال موجية نقية طيفياً من موحد اللون. والذي يحصل عليه بالفعل هو خزمة من أطوال الموجة تخرج من موحد اللون يعتمد عرضها على كل من تشتيت الشبكة أو الموشر وعلى عرض شق الخروج. وتعتمد قوة الموشور على طول الموجة وعلى المادة التي صنع منها وعلى تصميمه الهندسي بينما تعتمد قوة الشبكة على عدد الخزوز في الإنش كذلك يزداد التشتيت مع إزداد نسبة المسافة إلى الشق.

الإشعاع المود هو الشق ليس
وحيد المود.

وبعد تشتيت الإشعاع، يقع قسم منه على شق الخروج، إذ يحدد عرض هذا الشق مقدار عرض خزمة الأطوال الموجية الخارجة له، وبصور الشكل 14 - 21 تترز أطوال الموجات المغادرة للشق. إن طول الموجة الاعتيادي nominal هو ذلك المحدد على الجهاز ويساوي طول الموجة ذات الشدة الأعظم التي يمررها الشق. وتتناقص شدة الإشعاع عند أطوال الموجات الواقعة على جانبي هذه الموجة، ويدعى عرض عصابة أطوال الموجة للمرة عند نصف شدة طول الموجة الاعتيادي "عرض العصابة الطيفي" أو "معر العصابة" bandpass. ونظرياً يساوي "عرض الشق الطيفي" ضعف عرض العصابة الطيفي (نظرياً الشكل 14 - 21 مثلث متساوي الساقين)، وهو قياس لتوزع طول الموجة الكلي الذي يمرره الشق، والذي يمكن أن يتغير من بضع ميكرونات إلى واحد ميللمتر أو أكثر (عرض الشق الطيفي هو خزمة الإشعاع للمرور من قبل شق آلي ويقاس بواحدلات أطوال الموجة). ويتضمن الأطوال الموجية لعرض العصابة الطيفي، نظرياً، مقدار خمس وسبعين بالمائة من شدة الإشعاع.

فإذا كانت شدة المنبع وحساسية الكاشف كائنتين، فيمكن تحسين النقاوة الطيفية (بتناقص معمر العصابة) بإنقاص عرض الشق. وقد لا يكون التناقص خطياً، وهناك حد لا يمكن تجاوزه ناجم عن الزيف في الأجزاء الضوئية وعن تأثيرات



الشكل 14 - 21 توزيع الأطوال الموجية المفاخرة لشق موحد اللون

الانعراج الناجمة عن الشق عند العروض المتدنية. ويزيد الانعراج بشكل فعال من عرض الشق الطيفي، وعملياً يتم الوصول إلى حساسية الجهاز الحدية قبل تنامي تأثيرات الانعراج.

يكون عرض العصابة أو عرض الشق الطيفي ثابتاً عملياً في حالة مشقّت ذي شبكة انعراج من أجل جميع الأطوال الموجية ذات المرتبة الطيفية المعينة في وضع ثابت لمرص الشق. ولكن الأمر ليس كذلك في حالة المنشور، بسبب تغير التشقّت بتغير طول الموجة. ويكون عرض العصابة أصغر في الأطوال الموجية القصيرة وأكثر في الأطوال الموجية الأطول.

يظهر عرض العصابة مع طول الموجة، في حالة المنشور ولكنه ثابت في حالة الشبكة.

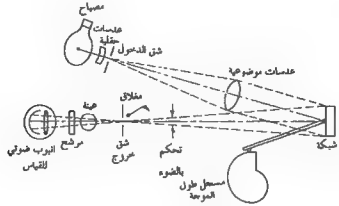
14 - 8 أنواع الأجهزة: Types of Instruments

بالرغم من أن جميع أجهزة القياس الطيفي التصميم الأساسي المبين في الشكل 14 - 12، فقد توجد تغييرات بحسب الصانع، ومناطق أطوال الموجة التي صمم الجهاز من أجلها، والتفريق المطلوب وغيره. والدخول في تفاصيل ذلك يقع خارج مجال النقاش هنا، وسنكتفي بعرض بضعة من أنماط التصميم العامة والتشغيل العام لمقاييس الطيف.

مقاييس الطيف الأحادية الحزمة: Single - Beam Spectrometers

تعد هذه من أكثر أنواع مقاييس الطيف التعليمية شيوعاً، لأنها أقل تكلفة من الأجهزة الأكثر تطوراً، كما يمكن الحصول منها على نتائج ممتازة ويظهر الشكل 14 - 22 غطاً لطيف برش ولايب (سبكرونيك 20) الشهير (جهاز بأنبوب ضوئي). ويتألف من منبع ضوء مرئي من مصباح التنقيتين وشبكة انعراج منسوجة وخصبة ذات 600 حراً في الميلمتر لتشتيت الإشعاع، في مجال أطوال الموجة بين 330 إلى 950 nm. ويسمح شق الخروج بمرور عصابة إشعاع بعرض 20 nm. فإذا وصع طول الموجة عند 380 nm مثلاً، يمر الإشعاع بين 470 إلى 490 nm خلال شق الخروج. وتلووير مفتاح طول الموجة، تدور الشبكة لتغير عصابة الـ 20 nm من أطوال الموجة للمارة خلال شق الخروج (لا يرى في الشكل

سوى مرور عصابة 20 nm واحدة بعد الانعكاس من الشبكة. ويتركز المرشح انعراج المراتبة الثانية والمراتب الأعلى التي



الشكل 14 - 22 المخطط الضوئي لطيف يوش ولامب ميكرونيك 20 (منظر علوي).

يمكن أن يمر خلال الشق (الضوء المشتت). يعتمد اختيار المرشح على نوع الإشعاع المطلوب لبقائه. تستعمل في معظم التطبيقات مرشح من النمط القاطع، الذي يمرر الإشعاع الأدنى من طول الموجة الذي سيحري عدسة القياس، ويوقف الأطوال للموجة الأعلى حيث يمكن أن تظهر المراتب الأخرى. وقد تكون المرشحات ذات المجال الأضيق مفضلة في بعض التطبيقات، مثلاً مرشح أحمر لإزالة كل الضوء غير الأحمر بحيث لا يسرى للكاشف إلا

مواصفات الإشعاع الأعلى المقادمة من الشبكة يجب توضيحها.

يسقط الإشعاع الذي لم يمتص من قبل العدسة على الكاشف حيث تحول الشدة إلى إشارة كهربائية تضخم وتقرأ على مقياس. ولأنبوب القياس الضوئي، من أجل منطقة المرئي، استجابة أعظمية عند 400 nm، 5% فقط من هذه الاستجابة عند 625 nm. يفضل إجراء القياسات فوق 625 nm باستعمال أنبوب ضوئي حساس للأحمر (RCA 6963) مع مرشح أحمر لإزالة انعراج المراتبة الثانية من الشبكة (كرر الإشعاع الأحمر المطلوب دون المراتب الأعلى غير المطلوبة). لقد بينا أن شدة للنبع الطيفية واستجابة الكاشف الطيفية تعتمدان على طول الموجة. لذلك لا بد من استعمال بعض الوسائل لتعديل الخرج الالكروني للكاشف إلى المقتدر نفسه في جميع الأطوال للموجة. ويمكن تحقيق ذلك بإحدى طريقتين: بتعديل عرض الشق للسماح بزيادة أو إنقاص مقدار الضوء الساقط على الكاشف، أو بتعديل مقدار الربع على الكاشف (مقتدر تضخيم الإشارة).

يزود جهاز الحزمة المنفردة بمفلق يمكن وضعه أمام الكاشف بحيث لا يصل أي ضوء إليه. وهذا هو المولاج في السيكونيك 20، وهو يسقط في مكانه في كل آن لا توجد فيه عدسة قياس في الجهاز. وعندما يكون المولاج في وضعه، يستعمل زر تعديل "التيار العام" لوضع قراءة الجهاز على النسبة المئوية صفر للإصدار (امتصاص لا نهائي) و"التيار العام" هو تيار صفير يمكن أن يمر في غياب الضوء، نتيجة للإصدار الحراري من كاثود الأنبوب الضوئي. ويتم في العملية السابقة وضع لتيار العام على القراءة صفر بوساطة تغيير كميون الأنبوب بشكل فعال. توضع الآن الخلية للملحمة بالمذهب في محر الحزمة ويفتح المفلق، وبوساطة زر التحكم في عرض الشق يعدل مقدار الإشعاع للزر أو بوساطة زر "الحساسية" (زر التحكم في الربيع)، يعدل خرج الكاشف بحيث تعطي قراءة الجهاز إصدار 100% (امتصاص صفر). وتعد عادة عملية

تعديل التيار العائم والإصدار 100% للتأكد من أن تعديل أحدهما لم يغير الآخر. في بعض التيار في الكاشف، حتى يصبح الآن سلم الجهاز مدرجاً وجاهزاً لقراءة امتصاص العينات المجهولة. يجب إعادة العملية السابقة عند كل طول موجة.

وفي كل مرة تقاس فيها سلسلة من العينات، ينبغي قياس امتصاص الشاهد، الذي يحتوي على كل ما يحتويه العينة باستثناء المركب المجهول، إزاء المذيب النقي، وإذا كان امتصاص الشاهد محسوساً (كـ 0.01 A مع السيكترونيك 20)، فينبغي طرحه من جميع القراءات التي تعطى العينات. وإذا كان الشاهد عديم اللون (أي أن امتصاصه ضئيلاً فإنه يستخدم عادة بدلاً من المذيب في تعيين الجهاز للقراءة إصدار 100%). عندئذ يجري تصحيح امتصاص الشاهد ألياً (بالطرح). ولا تستخدم هذه الطريقة إلا إذا كانت قراءة الشاهد صغيرة وجرى التأكد من أنها ثابتة. وعادة تكون قراءة أنشاهد متغيرة وتحتاج إلى ربح كبير على الكاشف، مودبة إلى ازدياد مستوى الضخيج. ومن مزايا "تصغير" الجهاز باستعمال الشاهد، التخلص من إحدى القراءات التي هي دائماً عرضة للخطأ. وإذا استعملت هذه التقنية فمن المستحسن إعادة تحري الصفر في جميع محاليل الشاهد للتأكد من أن الشاهد ثابت.

مقاييس الطيف الضاعفة الحزمة: Double - Beam Spectrometer

تعد هذه عملياً من الأجهزة المتقدمة ولكنها تمتلك عدداً من المزايا. وتستخدم بشكل واسع كأجهزة تسجيل للطيف، أي أنها تغير ألياً طول الموجة وتسجل الامتصاص كتابع لطول الموجة. وتتملك الجهاز مسارين للضوء، أحدهما للعينة والأخر للشاهد أو المرجع. وفي الحالة النموذجية، تقوم الحزمة الآتية من المنبع بالسقوط على مرآة مهتزة أو دوار مرمر الحزمة بالتناوب عبر خلية المرجع وعلية العينة، ثم من كل منهما إلى الكاشف. وبالنسبة يرى الكاشف بالتناوب حزمة كل من المرجع والعينة ويكون خرج الكاشف متناسباً مع نسبة شدة الحزمتين (P/P).

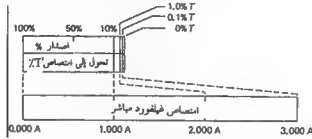
تقوم أجهزة قياس الطيف الضاعفة الحزمة بمسح ألياً طول الموجة مع تسجيل للطيف.

ويكون الخرج الحاصل عبارة عن إشارة متناوبة يساوي تواترها اهتزاز المرآة أو دوراتها. ويستخدم مضاعف AC لتضخيم هذه الإشارة دون تسجيل إشارات DC المتبددة. يغير طول الموجة بمحرك يقوم بسوق عنصر التشتيت بسرعة ثابتة، ويجري تعديل الشق ألياً بشكل مستمر بمحرك "سيفو" للحفاظ على الطاقة من حزمة المرجع عند قيمة ثابتة، أي أنها تتعدل ألياً إلى قيمة الإصدار 100% عبر خلية المرجع (التي تحتوي عادة الشاهد أو المذيب). وما قدمناه هنا ليس إلا عرضاً مبسطاً للجهاز ذي الحزمة للضاعفة. وهناك تعديلات على التصميم والتشغيل، ولكنه يوضح استخدام هذا النوع من الأجهزة، ذات الفائدة الكبيرة في الأعمال الكيفية التي تحتاج إلى كامل الطيف، حيث تقوم بالتحريض ألياً عن امتصاص الشاهد وكذلك عن تغير شدة للنوع.

الطيف ذو مجال الامتصاص العالي: High - Absorbance - Range Spectrophotometers

سوف نجد، لدى تقاس الأخطاء في القياسات الطيفية أن قراءات الامتصاص، في القياسات ذات الدقة العالية، باستخدام المطاييف التقليدية، ينبغي أن تقع بين 0.1 إلى 1 أو 1.5 من وحدات الامتصاص. وهناك أجهزة مطيانية من أرقى الأنواع تستخدم آليات التغذية الراجعة feedback والإلكترونيات للاستقرار تسمح بقراءة الامتصاص حتى 3 وحدات. مثلاً تقوم دائرة تغذية راجعة للمضاعف الضوئي الآلي بتعديل الكمون المطبق على دايودات (الكروودات) أنبوب المضاعف الضوئي (PMT) بعلاقة عكسية مع مقدار الضوء الساقط على الكاثود. وهكذا تتناقص حساسية أنبوب الـ

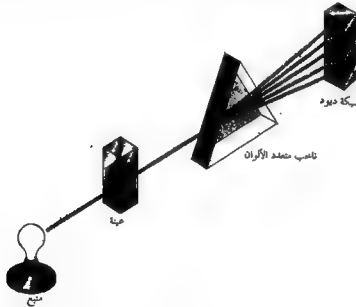
PM عند مستويات الضوء العالية، بينما تزداد في مستويات الضوء المنخفضة. وينجم عن ذلك مرور تيار ثابت في الأنبوب. يسمح ترتيب التغذية الراجعة هذا بتشغيل الأنبوب الضوئي لدى تيار خرج منخفض للأبواب مهما كان مقدار الضوء الساقط على الكاثود الضوئي. والكمون اللازم للحفاظ على ثبات تيار الأنبود هذا هو مصدر إشارة الخرج. وبالنسبة يتم توسيع طرف سلم الامتصاص الأعلى ليتجاوز سلم قراءات الأجهزة التقليدية. ويوضح الشكل 14 - 23 هذا التوسع. إن المصدر الرئيسي لأخطاء القياسات الطيفية يأتي من قراءات السلم المضغوط من أجل امتصاص أعلى من القيمة 1، ولكن هذا الجزء من السلم موسّع في هذا النوع من الأجهزة.



الشكل 14 - 23 توضيح للتوسع في الطرف الأعلى لسلم الامتصاص في مطيف فيلفورد

14 - 9 مقاييس الطيف ذات شبكة للديود: Diode Array Spectrometers

ذكرنا، في معرض نقاشنا للكواشف، استخدام كواشف شبكة الديود الضوئي لتسجيل كامل الطيف بحلال بضعة أجزاء من الثانية. بين الشكل 14 - 24 التصميم الأساسي لمقياس طيف مكشاه من شبكة ديود. ولا حاجة هنا



الشكل 14 - 24 مخطط ترميمي لمقياس طيف ذي شبكة ديود

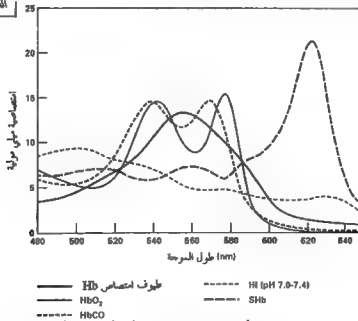
لا يوجد شق خروج في مقاييس الطيف ذات شبكة الديد، وتسجل كل الأطوال الموجية للشعة التي تسقط على الشبكة.

لاستخدام شق خروج لمرل طول موجة معين، بل يسمح للضوء للشمت، بالسقوط على كاشف شبكة الديد. ويقوم كل ديد، عملياً، بدور شق خروج لوحد لوني. ويتحدد التفريق بمجم عنصر الديد، ولكن، بشكل عام، يكون التفريق الفراشي ضعيف ما يعطيه عنصر منفرد.

إن مقاييس الطيف الديدية ذات فائدة كبيرة في تحليل مزائج المركبات الماصة ذات الطيف المتداخلة. ويقتصر أسلوب الحساب التقليدي باستخدام المعادلات الآتية على مركبين أو ثلاثة (يقاس الامتصاص عند طولي موجة أو ثلاثة أطوال موجية) حيث تكون الطيف مختلفة بشكل بين. ويمكن، مع مقياس الطيف ذي شبكة ديد، قياس الامتصاص في العديد من النقاط، باستخدام المعطيات على جوانب عصابات الامتصاص بالإضافة إلى قمة الامتصاص وتؤدي طريقة "المبالغة في التعيين" *overdetermination* هذه التي يحصل فيها على نقاط قياس أكثر عدداً من المركبات المجهولة، إلى تحسين وثوقية القياسات الكمية، مما يسمح بتعيين ستة مركبات إضافية، أو تعيين المزائج البسيطة من المركبات ذات الطيف المتشابهة. ويعرض الشكل 14-25 مثالاً عن تحليل المركبات المتعددة في حالة القياس الآتية خمسة مركبات من الهيموغلوبين. وقد حُلَّت الطيف الخمسة كمياً بالمقارنة مع طيف معيارية لكل من هذه المركبات مخزونة في ذاكرة الحاسوب.

إن مقبرة مقاييس الطيف ذات شبكة الديد في الحصول على المعطيات بسرعة تسمح أيضاً باستخدام الإحصاء في القياس لتحسين المعطيات الكمية، فمثلاً يمكن إجراء عشرة قياسات لدى كل نقطة خلال ثانية واحدة، بحسب منها الانحراف المعياري لكل نقطة. ثم يقوم حاسوب الجهاز بمعدل بوزن نقاط المعطيات بالتطبيق *fitting* بطريقة أصغر المربعات، بالاعتماد على دقتها *precisions*. تؤدي طريقة "الأرجحية الأعظم" *maximum likelihood* هذه إلى حمل النقاط السبعة في نقاط المعطيات، ذات تأثير أصغري على الحسابات الكمية.

تحسين دقة القياس بأخذ معدل العديد من القياسات.



ملاحظة: Hb = هيموغلوبين، HbO₂ = أوكسي هيموغلوبين، HbCO = كاربوكسي هيموغلوبين، Hb = ميث هيموغلوبين، SHb = سلفهيموغلوبين

الشكل 14 - 25 معادلات الامتصاص الهيلي موزلة مقبرة بـ ميلي مول-1 لـ سم⁻¹

ومن السمات للقيادة الأخرى لمقاييس طيف شبكة الديود القدرة على إجراء القياسات الحركية. إذ يمكن الحصول على طيف كامل بسرعة، كما يمكن التوصل إلى عدة طيوف بسهولة مما يوفر المميزات الحركية. وبعد هذا مهمماً بشكل خاص عندما تكون المعلومات الطيفية ذات شأن في تفسير النتائج. ومثل هذه القياسات شبه مستحيلة في الأجهزة للمساحة لطول الموجة.

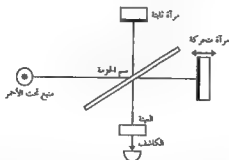
10. 14 مقاييس طيف تحت الأحمر ذات تحويل فورية:

Fourier Transform Infrared Spectrometers

تعرف مقاييس طيف تحت الأحمر التقليدية "بالأجهزة التشتية". ومع ظهور الحاسوب والأجهزة المتقدمة على المجال الميكروني [Microprocessor] فقد حلت محلها مقاييس طيف تحت الأحمر تحويل فورية (FTIR) التي تمتلك عدة مزايا. ويستخدم جهاز FTIR، عوضاً عن موحد اللون الشبكي الانعكاسي، مقاييس تتداخل للحصول على الطيف.

حلت مقاييس طيف FTIR محل مقاييس طيف IR التشتية.

يوضح الشكل 14 - 26 أساس الجهاز ذي مقياس التداخل. يقسم الإشعاع من منبع IR تقليدي إلى قسمين يسيران على مسارين بواسطة قاسم حزمة، يذهب أحد المسارين إلى مرآة ثابتة الموضع، وينعكس الآخر إلى مرآة متحركة. وعندما تنعكس الحزمتان، تتزاح إحداها بعض الشيء (فرق طور) عن الأخرى إذ تنتقل مسافة أقصر (أو أطول) بسبب الحركة المتحركة، ثم تتحد الحزمتان لإعطاء نمط تداخل (لجميع أطوال الموجة في الحزمة) قبل المرور خلال العينة. وترى العينة جميع الأطوال الموجية آنياً، ويتغير نمودج التداخل بتغير الزمن مع قيام المرآة بالمسح بشكل مستمر بسرعة خطية. وتكون نتيجة امتصاص العينة بالإشعاع طيفاً في منطقة الزمن *timedomain*، يدعى "مخطط التداخل"، أي شدة الانعكاس تتابع لفرق المسار الضوئي بين الحزمتين. ثم يحول هذا، بواسطة الحاسب، إلى تواتر بعملية رياضية تعرف باسم "تحويل فورية" (من هنا جاءت تسمية مقياس طيف تحت الأحمر بتحويل فورية). وينشأ عن ذلك الطيف تحت الأحمر مظهره التقليدي.



الشكل 14 - 26 مخطط ترسمي القياس التداخل من أجل مطيالية FTIR

وتكمن مميزات جهاز مقياس التداخل بوجود دخل أكبر (مزبة جاكينون) لأن كل الإشعاع يمر. وهنا يعني أن العينة ترى جميع الأطوال الموجية في جميع الأوقات، بدلاً من رؤيتها لجزء صغير كل حين. ويؤدي هذا إلى زيادة نسبة الإشارة إلى الضجيج. زد على ذلك "مزبة فيلنيت" وهي مزبة متعددة، تنشأ لأن مقياس التداخل يقيس جميع تواترات IR آنياً، وهكذا يحصل

مميزات مقاييس الطيف FTIR: دخل أعظم، زيادة نسبة الإشارة إلى الضجيج، وقياس أي لجميع

أطوال الموجة

على طيف خلال بضعة ثوان بتفريق ضاهي ذلك الذي تعطيه شبكة الانعراج.
إن مبادئ مقاييس التناخل وتحويل فورية معروفة منذ أكثر من قرن ولكن تطبيقها العملي لم يتحقق إلا بعد ظهور تقنيات الحاسوب الرقمي العالي السرعة.

14 - 11 أجهزة تحت الحمراء القريبة: Near - IR Instruments

تعمل منابع الإشعاع في أجهزة IR القريبة في الدرجة 2500 K - 3000 K، بالمقارنة مع 1700 K في منطقة IR الوسطى، مودبة إلى زيادة في شدة الإشعاع تبلغ عشرة أضعاف وإلى تحسين في نسبة الإشارة إلى الضجيج. ويتحقق هذا لأن إشعاع IR من اللامع النموذجية يتناقص تدريجياً في منطقة IR - الوسطى، وتتراوح الشدة العظمى نحو منطقة IR القريبة مع ازدياد درجة الحرارة. وينجم عن ارتفاع درجة الحرارة إشعاع أضعف في IR - الوسطى ولكنه يفيد في منطقة IR - القريبة.

تتكون مصابيح IR القريبة وكواشفها أكثر حساسية منها من أجل منطقة IR - الوسطى، ويكون بالتالي مستوى الضجيج أدنى بمقدار 1000 ضعفاً.

وأكثر ما يستعمل من الكواشف في منطقة IR القريبة واحد مصنوع من كبريت الرصاص (PbS) وهو أكثر حساسية بنحو 100 ضعفاً من كواشف IR - الوسطى. ويؤدي تضافر منابع الإشعاع الشديد والكواشف الحساسة إلى مستويات جد منخفضة من الضجيج وذلك من مرتبة الميكرو واحدة من واصلات الامتصاص.

14 - 12 خطأ القياس الطيفي: Spectrometric Error

تكون قراءة سلم الامتصاص أو الإصدار مرفوعة دائماً بمقدار من الخطأ أو عدم التكرارية. وتعتمد اللائقوية في القراءة على عدد من العوامل الجهازية وعلى منطقة السلم التي يجري فيها القراءة وكذلك على التركيز.

ويتضح للجميع أنه عندما لا تنحصر العينة سوى بمقدار ضئيل من الضوء، فستكون قراءة التناقص الزهيد في الإصدار مرفوعة خطأ "نسبي" لا يستهان به. وفي الجهة الأخرى، عندما تنحصر العينة جميع الضوء تقريباً، فستكون هناك حاجة ماسة

من الصعب إجراء القياس بدقة لتناقص ضوئي جداً أو كبير جداً في الامتصاص.

جهاز مستقر جداً لقراءة التناقص الكبير في الإصدار بدقة. لذلك فهناك إصدار أو امتصاص مثاليان يكون عندهما الخطأ النسبي في إجراء القراءة أصغرياً.

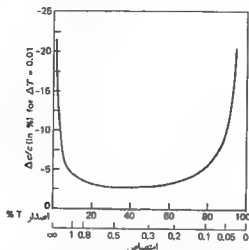
يمكن اشتقاق قيمة الإصدار ذي الخطأ النسبي الأصغري من قانون بير بواسطة الحساب، بفرض أن الخطأ ناجم عن اللائقوية في قراءة سلم الجهاز وأن الخطأ المطلق في قراءة الإصدار ثابت ومستقل عن قيمة الإصدار. وينتج عن ذلك التوصل إلى أن الخطأ النسبي الأصغري في التركيز يحصل نظرياً لدى $T = 0.368$ أو $A = 0.434$.

يوضح الشكل 14 - 27 اعتماد الخطأ النسبي على الإصدار، محسوباً من أجل خطأ ثابت قدره $T = 0.01$ في قراءة السلم. ويوضح من الشكل أنه، بينما تقع النهاية الصغرى لدى $T = 38.8\%$ ، يحصل خطأ أصغري شبه ثابت ضمن المجال من 20 إلى $T = 65\%$ (أو 0.2 إلى 0.7). وينبغي أن تقع قيمة الإصدار ضمن 10 إلى $T = 80\%$ ($A = 1$ إلى 0.1) لتحاكي الأخطاء الكبيرة

يجب إذاً يقع الامتصاص في المجال 0.1 - 1.

في القراءات المطابقة. لذلك ينبغي تحديد العينات (أو تركيزها) وتحضير المحاليل للمعايرة بحيث يقع الامتصاص ضمن المجال للثالي.

وعملياً لا يعرض الشكل 14 - 27 بشكل تقريبي إلا أخطاء الأجهزة ذات "الكواشف المحدودة الضخيج الحراري أو كواشف جونسون" مثل الكواشف ذات الناقلة الضوئية: كواشف PbS أو (400 إلى 3500 nm)، أو للردودجات الحرارية أو مقاييس الإشعاع وكواشف جولاي في منطقة تحت الأحمر. ينشأ ضخيج جونسون عن الحركة الحرارية العشوائية في عناصر دائرة المقاومة. أما في الكواشف من أنماط الأنابيب الضوئية والمضاعفات الضوئية (الكواشف المصدرة للضوء، في مجال المرئي وفوق البنفسجي) فالضخيج الحراري يصبح غير ذي شأن بالمقارنة مع "ضخيج الرمي shot



الشكل 14 - 27 خطأ التركيز النسبي كتابع للإصدار من أجل دقته قدرها 1% في T %

"noise". وضخيج الرمي هذا هو التذبذب العشوائي لتيار الإلكترونات من سطح مصير الالكترودات (أي عبر الوصلة بين الكاثود والأنود) وفي أنابيب الـ PM حيث يضخم ويصبح التذبذب المحد للضخيج. لا يكون الخطأ المطلق ثابتاً في جميع قيم T في الأجهزة التي تستعمل مثل هذه الكواشف، وتصبح علامة الخطأ المطابق أكثر تعقيداً. وقد تم التوصل حسابياً، في مثل هذه الأجهزة، إلى أن الخطأ الأعظم ينبغي أن يكون عند $T = 0.136$ أو $A = 0.87$. وتمتلك هذه الأجهزة مجال عمل يمتد من 0.1 إلى 1.5 A.

14 - 13 الانحراف عن قانون بير: Deviation from Beer's Law

ليس بالإمكان الافتراض بأن قانون بير قابل للتطبيق دائماً، أي أنه يعطي مستقيماً بين الامتصاص والتركيز. وتحصل الانحرافات عن قانون بير نتيجة لعوامل كيميائية وأخرى تتعلق بالجهاز. ومعظم "الانحرافات" عن قانون بير ليست في الواقع سوى انحرافات "ظاهرية" لأنه إذا تم أخذ العوامل المسببة للاضطراب بالحسبان، فإن منحني الامتصاص بدلالة التركيز الخطي أو المصحح سيكون خطياً. وتحصل الانحرافات الحقيقية عن قانون بير عندما تكون الراكيز عالية إلى درجة تتغير معها قرينة انكسار المحلول عن قيمتها في الشاهد. وتنشأ مثل هذه الحالة مع مزائج من اللاميات العضوية مع الماء، لذلك ينبغي أن يماثل تركيز المذيب في الشاهد نظيره في العينة. كذلك يمكن للمذيب أن يؤثر في امتصاص المركب المجهول في العينة.

تؤدي الانحرافات عن قانون بير إلى مصيحات مهمو لا خطية، لا سيما في الراكيز العالية.

الانحرافات الكيميائية: Chemical Deviations

تنشأ المسببات الكيميائية للاخطية عندما يكون هناك توازن كيميائي لا تناظري. وكمثال على ذلك حمض ضعيف يمتص عند طول موجة معين ولكنه يمتري على أيون غير ماص:



شفاف (لا يمتص) (يمتص)

وتعتمد نسبة الشكل الحمضي إلى الشكل الملحي، بالطبع، على الـ pH (الفصل 6). وطالما أن المحلول موقى أو أنه شديد الحموضة، فإن هذه النسبة تبقى ثابتة لدى جميع تراكيز الحمض. أما في المحلول غير الموقى، فتزداد درجة التآين مع تمديد الحمض، أي أن التوازن السابق يتزاح إلى اليمين. وهكذا يصغر كسر هذه المركبات الموجود على شكل حمض ماص للضوء في محاليل الحمض الممددة، مما يتسبب بالانحرافات الظاهرية عن قانون بير. وتكون النتيجة انحرافاً موجباً عن الخطية في الراكيز العالية (حيث يكون الكسر المرتبط أصغر). وإذا كان الشكل الأيوني هو المركب الماص، فيكون الانحراف عندئذ سالباً. وتصلح محاسبات مماثلة مع معقدات أيونات المعادن الملونة (الماصة) أو اللواقط في غياب زيادة من المركب. وهذا يعني، أنه في غياب الزيادة من المركب المعقد، تزداد درجة تفكك المعقد بازدياد تمديده. وتصبح الحالة هنا شديدة التعقيد، إذ يمكن أن يتفكك المعقد بشكل متدرج ليعطي معقدات متعاقبة يمكن أو لا يمكن أن تمتص عند طول موجة القياس. كذلك يصبح الـ pH عاملاً حائراً بالاعتبار في مثل هذه التوازنات.

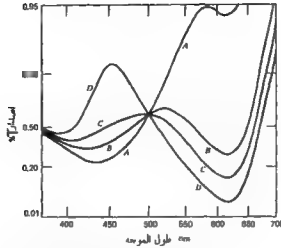
كذلك يمكن أن تحصل الانحرافات الظاهرية عندما يكون بالإمكان وجود المادة على شكل ديمر (dimer) (ثنائي الجزيء) إلى جانب شكلها الأحادي الجزيء (مونومر). وهنا أيضاً يعتمد التوازن على التركيز. ومثال عليه امتصاص أزرق المثيلين، الذي يزداد انحرافاً سالباً في الراكيز العالية نتيجة لروابط أزرق المثيلين.

وأفضل طريقة لجعل الانحرافات الكيميائية عن قانون بير أصغر هي وقاية الـ pH، وإضافة كمية كبيرة من المركب المعقد، وتعديل التآين، وما شابه ذلك. ويؤدي تخضير متحني تعبير يشمل كامل مجال القياس إلى تصحيح معظم الانحرافات.

وإذا كان كلا المركبين في التوازن الكيميائي يمتصان، وكان هناك تداخل لمنحني امتصاصهما، يسمى طول الموجة الذي يحصل عنده ذلك "نقطة التقاطع المتساوي isosbestic point"، ويكون عندها معامل الامتصاص المولي لكل المركبين متساويين. يوضح الشكل 14 - 28 هذه النقطة. ترسم الطيف في قيم pH مختلفة لأن الـ pH يتسبب عموماً بانزياح التوازن. ومن الواضح أن تأثير الـ pH يمكن حذفه بإجراء القياس في نقطة التقاطع المتساوي ولكن الحساسية تتناقص، ويحصل المحلول إما شديد الحموضة أو شديد القلوية، يصبح أحد المركبات مسيطراً وتزداد حساسية القياس في هذه الشروط.

مصاصات الامتصاص لجميع المركبات متساوية لدى "نقطة التقاطع المتساوي".

إن وجود نقطة التقاطع المتساوي شرط لازم (ولكنه غير كاف) للوهان على أنه لا يوجد سوى مادتين ماصتين للضوء في التوازن هما عصابتان متماثلتان. وإذا كان كل من المادتين الماصتين يتبع قانون بير، عندئذٍ ستتقاطع طيف امتصاص مزيج التوازن جميعها لدى طول موجة عدد. مثلاً تبدي الأشكال المختلفة للملونة للكواشف التوازنية (الشكلان الأحمر والأصفر من برتقالي المثيل) نقطة تقاطع متساوي، وهو دليل يؤكد وجود مادتين ملونتين فقط مشاركتين في التوازن.



الشكل 14 - 28 توضيح نقطة انعطاف التساوي لأزرق بروجو النيلي (604 nm).

pH=11.00 (D), pH = 7.50 (C), pH=6.95 (B) pH = 5.45 (A)

الانحرافات المائدة للجهاز: Instrumental Deviations

يعتمد تطبيق قانون بير على فرضية أساسية هي استخدام ضوء وحيد اللون، وقد مر معنا ان من المستحيل استخلاص إشعاع وحيد اللون من منبع مستمر. وما يحصل هو مرور حزمة من إشعاع يعتمد عرضها على عنصر التشبث وعرض الشق. وفي طيف الامتصاص تمتص الأطوال الموجية المختلفة بدرجات مختلفة، أي أن معامل الامتصاص يتغير بتغير طول الموجة. وعند طول موجة يتوافق قمة امتصاص عريضة على الطيف، يحدث امتصاص جميع أطوال الموجة في العصابة إلى المدى ذاته. أما على جزء الطيف المنحدر فسوف تمتص بدرجات مختلفة. يزداد انحدار الطيف بزيادة التركيز، وينتج عن ذلك تغير أجزاء المقادير الممتصة من كل طول موجة، لاسيما إذا كان عمل الجهاز عرضة للتلوث أثناء فترة القياس. لذلك سيلاحظ انحراف سالب في منحني الامتصاص بدلالة التركيز. وكلما ازداد انحدار الطيف كلما ازداد الانحراف.

ومن الواضح، أنه يفضل إجراء القياسات عند قمة الامتصاص كلما أمكن ذلك، كي يكون بالإمكان جعل هذا الانحناء أصغر. بالإضافة إلى الحصول على حساسية أعظمية. وبسبب مرور عصابة من أطوال الموجة، فقد يتغير معامل الامتصاص لدى طول موجة معين بعض الشيء من جهاز إلى آخر، بحسب التفريق وعرض الشق وحدة قمة الامتصاص.

لذلك ينبغي تجرّي معامل الامتصاص والمخططة على الجهاز المستعمل لا أن يكتفى بالاعتماد على معاملات الامتصاص المنشورة. والطريقة الشائعة هي تخضير منحنيات التغير بين الامتصاص والتركيز وليس الحساب المباشر للتركيز من قانون بير.

يمكن أن يتغير معامل الامتصاص من جهاز لآخر لدى طول موجة معين. لذلك ينصح دائماً باستخدام محلول معياري.

ولدى وجود مادة ماصة (متداخلة) ثانية يتداخل طيفها مع طيف المادة قيد الاختبار سوف يكون هناك لاعطية بين الامتصاص الكلي وتركيز المادة المقيسة. وقد يكون بالإمكان أخذ ذلك بالحسبان عند تخضير منحني التغير بإضافة المركب المتداخل إلى المحاليل المعيارية بالتركيز نفسه الموجود في العينات وسوف يفيد هذا فقط عندما يكون تركيز المركب المتداخل ثابتاً. كما يجب أن يكون التركيز صفراً نسبياً. وإذا لم يكن ذلك حقاً فلا بد من استخدام التحليل الآتي كما ذكر سابقاً.

يعد الضوء المشتت العامل الرئيسي في الانحراف السالب عن قانون يو، الذي ينص على أن الضوء الساقط على الكاشف ينتهي إلى الصفر لدى التركيز اللانهائي (جميع الضوء قد امتص). ولكن هذا مستحيل عند سقوط الضوء المشتت على الكاشف.

يمكن لعوامل جهازية أخرى أن تسهم في الإنحرافات عن قانون يو، من ضمنها الإشعاع المنتثر الداخل إلى موحد اللون والذي يجري كشفه، والانكساعات الداخلية للإشعاع ضمن موحد اللون ووجود اختلاف بين الخلايا (في طول المسار الضوئي) المستعمل مع محاليل العينات المختلفة أو المستعمدة في الأجهزة المضاعفة الحزمة (عندما يكون هناك امتصاص معزول قبل الشاهد أو للذيب في خلية المرجع). أن الضوء المنتثر (أي ضوء قابل للكشف لا تمتصه العينة أو يقع خارج عرض عصابة طول الموجة للنتفاة) يصبح عكساً بشكل خاص في الامتصاصات العالية ويسبب في النهاية انحرافاً عن الخطية. كما يصبح الضخيج الناتج من الضوء المنتثر مساهماً رئيسياً في خطأ القياس الطيفي أو عدم الدقة في الامتصاصات العالية.

ويمكن لعدم تجانس عينة الخلية أن يؤثر في التحاليل الكمية وهذه مشكلة لا يستهان بها، لا سيما في القياسات الطيفية في تحت الأحمر حيث تستعمل فاصلات الخلايا (specers). كما يمكن لتفاعلات الهواء أن تؤثر في طول المسار والضوء المنتثر، لذلك من المهم التخلص منها: وبخاصة في الخلايا للمستعمدة في مطيافية تحت الأحمر.

14 - 14 القياس التفلوري: Fluorometry

يعد التحليل بالقياس التفلوري طريقة جد حساسة تستعمل بشكل واسع في الكيمياء الحيوية والكيمياء السريرية والكيمياء التحليلية على حد سواء.

مبادئ التفلور: Principles of Fluorescence

بعض الجزيئات التي تمتص إشعاع UV لا يخسر سوى جزء من الطاقة الممتص بالاصطدام. الباقى يصدر كإشعاع لدى موجبات أطول.

عندما تمتص جزيء ما طاقة كهرومغناطيسية، فإنه عادة يخسر هذه الطاقة على شكل حرارة أثناء قيام الجزيء بعمليات الاصطدام، غير أن قسماً من الجزيئات المثارة (تقريباً 5 إلى 10%)، لا سيما عندما يكون الإشعاع الممتص عالي الطاقة مثل إشعاع UV، لا يخسر سوى جزء من طاقته بالاصطدام، حيث يهبط الإلكترون إلى الحالة الأرضية مصدراً فوتوناً طاقته أدنى (موجة أطول) من الطاقة الممتصة. انظر الشكل 14 - 29.

يقوم الجزيء في درجة الحرارة العادية عادة في الحالة الأرضية وتكون الحالة الأرضية صاعدة "أحادية" (S_0)، (Single)، جميع الإلكترونات فيها متزاوجة Paired. فالإلكترونات التي تشغل المدار الجزيئي نفسه ينبغي أن تكون متزاوجة، أي أن لها سبينات متعاكسة. أي في الأحادية تكون الإلكترونات متزاوجة. أما إذا كان للإلكترونات السبينات ذاتها فتكون "غيرمتزاوجة" ويكون الجزيء في حالة ثلاثية (Triplet). وتدل الحالات الأحادية والثلاثية على "تضاعف" الجزيء. تبدأ العملية المؤدية إلى إصدار فوتون تفلور بامتصاص فوتون (تستغرق العملية 10^{-15} ثا) من قبل مولد التفلور، ويؤدي ذلك إلى انتقال الكروني إلى حالة (مثارة) ذات طاقة أعلى. وبالنسبة لمعظم الجزيئات العضوية في درجة الحرارة العادية، يقابل هذا الامتصاص انتقال من أدنى سوية طاقة اهتزازية في الحالة الأرضية إلى إحدى السويات الاهتزازية للحالة الإلكترونية الثانية المثارة بالتضاعف ذاته (S_1 , S_2). ويؤدي انفصال السويات الاهتزازية والتدويرية في هذه الحالات الإلكترونية الأعلى إلى ظهور طيف امتصاص الجزيء .

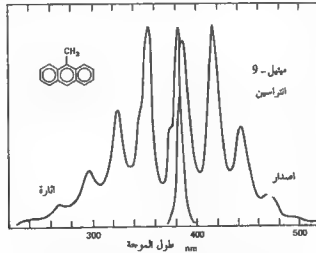
للجزءية ان يعود من هنا إلى الحالة الأرضية S_0 بإصدار فوتون. ويسمى هذا الإصدار "التفسفر". وبما ان الانتقالات بين حالات مختلفة المتضاعف "منوعة" فإن عمر T_1 أطول كثيراً منه S_1 وبالتالي يكون التفسفر phosphorescence أطول عمراً من الفلور (10^{-4} ثا). ونتيجة لذلك يمكن ملاحظة "توهج لاحق" في التفسفر عندما يزال منبع التفسفر. زد على ذلك، فإنه بسبب عمرها الطويل، فإن العمليات المماثلة (بلا إشعاع) يمكن أن تتنافس بنجاح أكثر مع التفسفر منها مع الفلور. ولذلك لا يلاحظ التفسفر عادة في المحاليل نتيجة لما يحصل فيها من اصطدامات مع المذيب ومع الأوكسجين. تنحصر قياسات التفسفر بتبريد العينة إلى درجة حرارة الأزوت السائل (-196°C). لتحديد انقراض الاصطدامات بين

التفسفر أطول عمراً من الفلور ويمكن أن يستمر بعد إيقاف منبع الإثارة.

الجزئيات. وتعطي العينات الصلبة تفسفراً أيضاً وكذلك يبدى العديد من الفلزات اللاعضوية تفسفراً طويل العمر. وقد أجريت دراسات على جزئيات تقوم بالتفسفر وهي في حلول مختتر منه على قاعدة صلبة.

يظهر الشكل 14 - 30 طيفاً إثارة وإصدار جزيء متفلور ويقابل شكل طيف الإثارة عادة طيف امتصاص الجزيء. وهناك عادة (ولكن ليس دائماً) علاقة وثيقة بين بنية طيف الإثارة وبنية طيف الإصدار. ففي الكثير من الجزيئات الكبيرة نسبياً، تكون الفروق الاهتزازية في الحالات المثارة، لا سيما S_1 ، مشابهة جداً للفروق في الحالة S_0 . وهكذا فإن نمط طيف الإصدار الناتج من التلاشي إلى مختلف مستويات S_0 الاهتزازية يكون "شبهاً مرآة" لطيف الإثارة الناتج من الإثارة إلى مختلف السويات الاهتزازية، في الحالة المثارة، مثل S_1 . وتنشأ بالطبع بنية فرعية من السويات الدورانية المختلفة لدى كل من السويات الاهتزازية.

وبشكل عام يتساوى طول الموجة الممتص الأطول مع طول موجة التفلور الأقصر (الانتقال "0-0" في الشكل 14 20). ولكن في الحالة العامة لا يكون الأمر كذلك، نتيجة لفروق الاستحلال بين الجزيء المثارة وجزيء الحالة الأرضية. فحرارة استحلال كل منهما تختلف عن الأخرى، مما يؤدي إلى نقص طاقة الفوتون الصادر بمقدار يساوي الفرق بين حرارتي الاستحلال هاتين.



الشكل 14 - 30 طيف الإثارة والإصدار لجزيء متفلور

وتقتصر القدرة على التفلور على الجزيئات التي تمتص الإشعاع فحسب، الإشعاع فوق البنفسجي عادة، ومن بين تلك التي تمتص لا تزيد نسبة المتفلورة فيها عن 5 إلى 10%. ويعد هذا مزية لدى أخذ التلألؤ بالحسبان. ويمكن ان يقع

الإشعاع الصادر في منطقة الفلور فوق البنفسجي لا سيما إذا كان المركب يمتص دون الـ 300 nm، ولكن المادة هي أن يقع في منطقة المرئي. والإشعاع الصادر هنا هو الذي يجري قياسه ويربطه مع التركيز.

الفلور والبنية الكيميائية: Chemical Structure and Fluorescence

إن أي جزيء يمتص إشعاعاً فوق بنفسجي، يستطيع، من حيث المبدأ، القيام بالفلور. وهناك أسباب متعددة تدعو لعدم قيام الجزيئات بذلك، وأن تدخل في تفصيلاتها، مكثفين بالإشارة إلى أنماط الجزيئات التي يتوقع منها أن تقوم بالفلور.

بادئ ذي بدء، كلما كان امتصاص الجزيء أعظم كانت شدة تفلوره أكبر. وهناك العديد من الجزيئات العطرية والحلقية غير المتجانسة قادرة على التفلور، لا سيما عندما تحتوي على زمر استبدال معينة. فالمرتبكات ذات الروابط المضاعفة للواقعة المتعددة تمتد مفضلة للفلور. ويؤدي وجود زمرة أو أكثر من الزمر المانحة للإلكترون، مثل $-OH$ و $-NH_2$ و $-OCH_3$ إلى تعزيز التفلور. كذلك فإن المرتبكات الحلقية المتعددة مثل الفيتامين K والبيورينات النيكوزيدات والبولينيات المتعددة للواقعة مثل الفيتامين A جميعها متفلورة. وتؤدي مجموعات أخرى مثل $-NO_2$ ، $-COOH$ ، $-CH_2COOH$ ، $-Br$ ، ومجموعات آزو إلى تثبيط التفلور، كما يمكن للمستبدلات الأخرى، كل بحسب طبيعتها، أن تغير درجة التفلور. وتحدد فلورة العديد من الجزيئات على الـ pH إلى حد كبير. إذ أن أحد الشكلين فقط المألوف أو غير المألوف يمكن أن يكون متفلوراً. فمثلاً يكون الفينول، C_6H_5OH ، وليس أيونه $C_6H_5O^-$ متفلوراً.

وإذا كانت المادة غير متفلورة، يمكن تحويلها إلى مشتق متفلور. فمثلاً يمكن تحويل مركبات الستيرويدات غير المتفلورة بواسطة حذف لذاء بمحضر الكبريت الكثيف إلى نوع متفلور، حيث تتحول هذه الكحولات الحلقية إلى فينولات. وبالمثل يمكن مضاعفة المحمض الثنائية الوظيفية، كحمض اللالك، مع β -النتول في حمض الكبريت المركز لإعطاء مشتق متفلور. وقد طور وايت وزملاؤه طريقة قياس تفلورية للعديد من المعادن بعد تشكيلها معقدات عطلية (*chelates*) مع المرتبكات العضوية (انظر المراجع 28).

ويمكن جعل الأضداد (antibodies) متفلورة بتكفيها مع أروسيات الفلورسين، الذي يتفاعل مع مجموعات الأمينو الحرة في البروتينات. وتفلور NADH، الشكل المرجح من أدينين نيكوتين أميد ثنائي النيكليوتيد، وهو ناتج أو متفاعل (عامل مشارك) في كثير من التفاعلات الأثرية. (انظر الفصل 18) وتفلوره هو أساس التحليل الحساس للأثرية وركائزها. إن معظم المحمض الأمينية لا تفلور، لكن بالإمكان تحضير مشتقات متفلورة منها، بغلافها مع كلور اللانزبل.

إخماد الفلور: Fluorescence Quenching

لعل أكثر ما يصادف من صعوبات في التفلور، هو إخماد التفلور. والمواد المخلصة للفلور هي مركبات تتنافس على طاقة الإثارة الإلكترونية وتقتصم المردود الكيميائي (كفاءة تحول الإشعاع الممتص إلى إشعاع متفلور). وبعد أيون اليود عندما شديد الفعالية، لذلك فالمجموعات ذات الاستبدال باليود أو البروم تقتصم المردود الكيميائي. ويمكن تعيين مثل هذه المواد بشكل غير مباشر بقياس مدى إخمادها للفلور. وبعض الجزيئات لا تكون متفلورة لأن طاقة تفكك إحدى

روابطها أصغر من طاقة الإشعاع. أي أن امتصاص الإشعاع قد يؤدي إلى كسر هذه الرابطة مما يمنع التفلور.

يشكل إخماد الفلور مشكلة في القياسات الكيميائية.

وقد يؤدي تراكب المركبات المتفلورة في المحلول مع المركبات الملونة الى التداخل بسبب امتصاص الأخيرة لإشعاع التفلور. ويسمى هذا التأثير بـ "مفعول المرشح الداخلي inner-filter effect" فشلاً تبدي ثنائي كرومات البوتاسيوم، في حلول كربونات الصوديوم، قمت امتصاص لدى 245 و 348 nm تراكبان مع قسمي الإشارة (275 nm) والإصدار (350 nm) للبروتين في حادثة تتداخل واضح. وقد ينشأ مفعول المرشح الداخلي أيضاً من التركيز الزائد لمولد التفلور نفسه. فبعض جزيئات المركبات تمتص من جديد الإشعاع الصادر عبر الجزيئات الأخرى (انظر نقاش شدة التفلور والتركيز أدناه).

Practical Considerations in Fluorimetry: التقياس الفلوري: الاعتبارات العملية

يُعد التحليل بالتقياس الفلوري، لأسباب ترد لاحقاً، شديد الحساسية، وقدرته على الكشف تبلغ مرتبة جزء في البليون. وتقتصر هذه التقنية في الواقع، على الواكيز المنخفضة من العينات. فالحساسية الزائدة تؤدي الى مشاكل لا تصادف عادة في التحليل الأكثر تركيزاً. فالتحليل الممددة أقل ثباتاً. وقد يحدث فساد مشابه في الواكيز الأعلى، ولكن ذلك لا يشكل سوى نسبة مقبولة مهملة. وكذلك فإن الامتزاز على سطح الإناء مشكلة لا يمكن تجاهلها. ويمتد المركبات العضوية خاصة لدى تراكيز دون 1ppm من اللزخات العضوية، وقد يساعد على التغلب على ذلك إضافة مذيب أكثر قطبية. وفي تحليل عينات الدم تحضر عادة رشاخة خالية من البروتين. وقد يمتد آثار من المركبات العضوية على البروتين الحديث الراسب، الأمر الذي يستلزم تحري ذلك على الدوام وقد تشكل الأكسدة بآثار المركبات مشكلة، فمثلاً قد تؤدي آثار من البيروكسيدات في الأثير المستعمل في استخلاص المركبات العضوية بطريقة المذيب الى أكسدة المادة قيد الاختبار. وقد يكون الأوكسجين المنحل مشكلة في هذه الواكيز. كما يجتمل أن يحصل التفكك الضوئي بمقدار محسوس في الواكيز المنخفضة، لذا ينبغي وقاية المركبات الحساسة من الضوء. وبشكل التفكك الضوئي مشكلة جديدة في قياس التفلور لأن طاقة الإشارة قد تتسبب في تفكك المادة. ويستعمل عادة منيع عالي الشدة (انظر أدناه) مما يزيد من خطورة التفكك الضوئي. لهذا يجب إجراء القياس بأقصى ما يمكن من السرعة. ومن الأسباب الأخرى لإجراء القياس بسرعة جعل "التعطيل" deactivation المتزايد بالاصطدام أصحراً عندما يسخن للتحليل.

Relationship Between Concentration and Fluorescence Intensity: العلاقة بين التركيز وشدة التفلور

يمكن بسهولة التوصل من قانون بير (المسألة 48) الى أن شدة التفلور F تعطى بالمعادلة:

$$F = \Phi P_0 (1 - 10^{-abc}) \quad (18 - 14)$$

حيث Φ هو المردود الكمي، وهو ثابت تناسب وقياس للكسر الممتص من الفوتونات التي تتحول الى فوتونات متفلورة. لذلك فالمردود الكمي أصغر أويساوي الواحد. أما الحدود الأخرى في المعادلة فهي ذاتها في قانون بير. ويتضح من المعادلة أنه عندما يكون الجداء abc كبيراً فإن الحد 10^{-abc} يصبح مهملاً بالمقارنة مع 1، وتصبح F ثابته:

$$F = \Phi P_0 \quad (19 - 14)$$

ومن جهة أخرى إذا كان abc صغيراً (≤ 0.01) فيمكن بنشر المعادلة 14 - 18 أن نرى، بتقريب مقبول أن:

$$F = 2.303 \Phi P_0 abc$$

(14 - 20)

تسمح شدة التفلور في الزوايا المنخفضة متناسبة طردياً مع الزاوية.

وهكذا فإنه من أجل الزوايا المنخفضة، تكون شدة التفلور متناسبة طردياً مع التركيز. كما أنها متناسبة مع شدة الإشعاع الوارد. تطبيق هذه المعادلة بشكل عام في تراكيز تمتد حتى بضعة أجزاء في المليون، حسب المادة المقيسة. أما في التراكيز الأعلى فقد تتناقص شدة الإشعاع مع زيادة التركيز. ويمكن تصور السبب كما يلي: في المحاليل الممددة يتوزع الإشعاع للمتعص بالتساوي على كامل عمق المحلول، أما في التراكيز الأعلى فسوف يمتص الجزء الأول من المحلول في المسار مقدراً أكبر من الإشعاع. ولذلك لا تطبيق المعادلة إلا عندما يمر معظم الإشعاع عبر المحلول، أي عندما يصدر ما يزيد عن 92٪ تقريباً من الإشعاع.

أجهزة التفلور: Fluorescence Instrumentation

في قياسات التفلور، ينفى الفصل بين الإشعاع الصادر والإشعاع الوارد. ويتحقق ذلك بسهولة كبرى بقياس التفلور لدى زوايا قائمة مع الإشعاع الوارد. ويصدر إشعاع التفلور في جميع الاتجاهات، ولكن الإشعاع الوارد يسير بشكل مستقيم عبر المحلول.

يوضح الشكل 14 - 31 تصميمًا بسيطًا لقياس تفلور، ويحتاج فيه لاستعمال منبع فوق بنفسجي. ويتمتع معظم الجزيئات المتفلورة بالإشعاع فوق البنفسجي من عصابة من الأطوال الموجية، لذلك يكفي منبع بسيط خطي لكثير من التطبيقات. وتختلف مثل هذا المنبع من مصباح بخار زئبق، حيث تمرر شراة في بخار الزئبق في ضغط منخفض تنصدر الخطوط الرئيسية عند 2537 Å و 3650 Å و 5200 Å (أخضر) و 5800 Å (أصفر) و 7800 Å (أحمر). إن أطوال الموجة الأقصر من 3000 Å مؤذية للعين ولا يجوز إطلاقاً النظر مباشرة إلى منبع UV. ويتمتع بخار الزئبق بمد ذاته معظم الإشعاع لدى 2537 Å (الامتصاص الذاتي)، ويمكن إضافة مرشح أزرق إلى غطاء المصباح لإزالة معظم الضوء المرئي. وهكذا فالذي يستعمل بشكل رئيسي في الإثارة هو الخط 3650 Å . وفي الأجهزة الأكثر تقدماً يستعمل عادة قوس كزيتون عالي الضغط (منبع مستمر) كمنبع يشمل الطيف كاملاً (مطيفات التفلور). ويبلغ ضغط المصباح 7 جواً في الدرجة 25°C و 35 جواً في درجات حرارة التشغيل. فلتأخذ حذرًا!

ويستعمل في الجهاز البسيط المبين في الشكل 14 - 31، مرشح رئيسي (المرشح 1) لتوسيع أطوال الموجة القريبة من طول موجة الإصدار، إذ يتغير عملياً بعض الإشعاع. ولا يسمح المرشح الرئيسي إلا بمرور موجة الإثارة. ويمرر المرشح الثانوي (المرشح 2) طول موجة الإصدار دون أن يمر طول موجة الإثارة (التي قد تكون متباعدة). ويمرر الزجاج مقنناً لا يستهان به من الخط 3650 Å ، لذا تستعمل بعض الأجهزة خلايا ومرشحات من زجاج. ومع ذلك يفضل استعمال الكوارتز (وتوفر منه أنواع خاصة غير متفلورة). وبني هذا الترتيب البسيط بالفرض في كثير من التطبيقات.

ويمكن أن نفهم لماذا تكون طرق قياس التفلور بالغة الحساسية إذا ما قارناها بالقياس الطيفي الامتصاصي. ففي الامتصاص يقيس الفرق بين إشارتين معلودتين P_0 و P . ففي هذه الحالة يتحكم في الحساسية القدرة على التمييز بين

* من المعلوم أن $1 - x = e^{-x}$ وأن $e^{-x} = 10^{-x/2.303}$. لذلك فإن: $1 - 2.303abc = 10^{-2.303abc/2.303}$ ويمكن إعطاء الحد الرابع وما يليه عندما يكون $abc \leq 0.01$ لذلك يتهيأ الحد للنشر إلى $2.303abc$. وهذه سلسلة نشر تالاور.

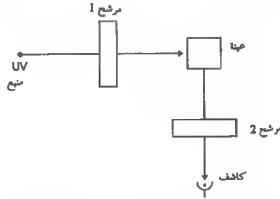
حساسية قياسات التفلور تزيد 100 ضعفاً عنها في قياسات الامتصاص. فالامتصاص يتناسب وزن باءرة مع قبطانها، لم طرح وزن الباءرة للوصول الى وزن القبطان. ($P = P_0 - p$). أما في التفلور فلا تقاس سوى وزن القبطان.

هاتين الإشارتين، الأمر الذي يعتمد على استقرار الجهاز وشيخه من العوامل. أما في التفلور فيجري قياس الفرق بين الصفر ووزن عيود، وهكذا فإن حد الكشف، من حيث البدء، يتحكم فيه شدة التنبع وحساسية واستقرار الكاشف وضحيح الرسيه. كذلك فإن الإشارة، في التفلور، تعتمد عطفياً على التركيز، كما يمكن قياس مجال واسع ومتحرك من التركيز، وكمثال على ذلك المجال 10^3 الى 10^4 . وبالإضافة الى الحساسية للمؤزة يمكن قياس مجالات أكثر اتساعاً من التركيز، وقد يصل اتساع المجال الى 1000 ضعفاً وزيد.

يجري القياسات في المطياف التفلوري في زاوية قائمة على اتجاه الضوء الوارد. ولكن عوضاً عن استخدام المرشحات، يتضمن الجهاز موحدين لونين اثنين، الأول لانتقاء طول موجة الإشارة والثاني لانتقاء طول موجة التفلور. ويمكن إجراء مسح لطول موجة الإشارة من منبع مستمر مع قياس التفلور عند طول موجة مقرر لإعطاء طيف أطوال

تسجيل في المطياف التفلوري، موححدات اللون المناسبة بالرفشات ويمكن تسجيل إما طيف الإشارة ومضاهيه لطيف الإصدار أو طيف الإصدار.

موجة الإشارة. ويسمح هذا بتحديد طول موجة الإشارة عند القمة. عندئذ، يمكن تثبيت طول موجة الإشارة على قيمة الإشارة الأعظمية والقيام بإجراء مسح لطول موجة الإصدار لتعيين طول موجة الإصدار الأعظمي. وعندما يتم مسح هذا الطيف، يكون هناك عادة "قمة تيفر" تقابل طول موجة الإشارة.



الشكل 14 - 31 تصميم مبسط لقياس تفلور

ويكون من الصعب، في مطياف التفلور، إجراء التصحيح من أجل تغيرات شدة التنبع أو استجابة الكاشف عند أطوال الموجة المختلفة ويتم عادة تحضير منحنيات التصحيح في مجموعة من الشروط المحددة. وبما أن شدة التنبع أو استجابة الكاشف يمكن أن تتغير من يوم لآخر، لذا فيجري تمييز الجهاز عادة بقياس تفلور معلول معيارية وتعديل الربح لإعادة قراءة الجهاز الى القيمة لنفسها. ويستخدم عادة معلول من الكوبدين في حمض الكوبيت للمدد كمييار تيموري.

وقد يكون من المرغوب فيه، أحياناً، الحصول على طيوف بمطالقة مركب متفلور لحساب الكفاءات الكمومية لمختلف الانتقالات. ويستلزم ذلك إجراء تصحيح نقطة نقطة على تغيرات الإشارة المسجلة نتيجة للتغيرات في معاملات الجهاز. وتتوفر الأجهزة التجارية التي تعطي طيوفاً مصححة. وتقوم هذه الأجهزة بالتعديل اللازم من أجل التغيرات في

شدة المنبع مع طول الموجة بحيث يتم تشعيع العينة بطاقة ثابتة، وكذلك تصحيح التغيرات في استجابة الكاشف. ويتم عرض طيف الإصدار المسجل مباشرة بدلالة كم $quant$ الفوتونات الصادرة في كل وحدة عرض للعينة.

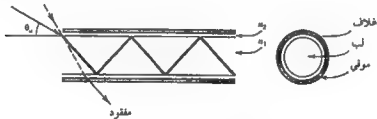
14 - 15 المحسسات الضوئية: الألياف الضوئية: Optical Sensors: Fiber Optics

تتألف الاهتمام في السنوات القليلة الماضية بتطوير المحسسات الضوئية التي تعمل عمل المحسسات الكهروكيميائية (الفصل 13). وقد أصبحت هذه أمراً ممكناً مع ظهور كبلات (جبال) الألياف الضوئية التي تنقل الضوء ضمن كبل مرص (دليل الموجة $waveguide$) أو (أنبوب الضوء $light pipe$). وقد طورت الألياف الضوئية لصالح صناعة الاتصالات، وهي قادرة على إرسال الضوء إلى مسافات بعيدة، ولكنها أثبتت جدواها في إرسال الضوء إلى المطباعات، وفي تطوير محسسات انتقائية للتحليل بالجمع بين الألياف والكيمياء المناسبة. وباستخدام الألياف الضوئية يمكن الاستغناء عن ضرورة جلب العينة إلى المقياس الطيفي، لأن الضوء يذهب ويمود إلى العينة ومنها عن طريق الكبلات.

تسمح كبلات الألياف الضوئية بأن تكون العينة بعيدة عن مقياس الطيف.

خواص الألياف الضوئية: Fiber-Optic Properties

يوضح الشكل 14 - 32 بنية كبل من الليف الضوئي. فهو مؤلف من "لب" اسطواني يقوم بدور دليل الموجة، يحيط به مادة "غليبي" ذات قرينة انكسار أعلى، ثم طبقة واقية للحماية. يسير الضوء ضمن اللب بالانعكاس الداخلي الكلي



الشكل 14 - 32 بنية الليف الضوئي

عند السطح الداخلي على اللب ومادة الغليبي. وتكون زاوية القبول θ_a angle of acceptance هي أعظم زاوية اشعاع يجري انعكاسه بشكل كلي من أجل فرق معين لقرينة انكسار اللب ومادة الغليبي. وأي ضوء يصدر في زاوية أكبر من θ لن يصدر، وتحدد θ_a القوة العددية للـ NA:

$$NA = n_{\text{core}} \sin \theta_a = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (14 - 21)$$

حيث n_2 هي قرينة انكسار مادة الغليبي و n_1 هي قرينة انكسار اللب و n_{core} هي قرينة انكسار الوسط الخارجي. وتقوم الشركات الصانعة بتقديم معطيات القوة العددية من أجل الألياف المختلفة. كذلك يعطى مقدار الفقد في الضوء في واحدة الطول من أجل أطوال الموجات المختلفة. ويعطى منحني طيفي يبين التوهين $attenuation$ بدلالة طول الموجة. ويصير عادة عن التوهين بالديسيبل في الكيلومتر (db/km) ويعطى بالمعادلة:

$$db = 10 \log \frac{P_0}{P} \quad (14 - 22)$$

حيث P_0 هي شدة الدخل و P شدة المخرج. وهكذا فإن التوهين في الألياف التي أساسها من السيليكا يبلغ عند 550 nm مرتبة 10 db/Km. وتجدر للملاحظة أن الانعكاس $10\text{ dB} = 10\text{ dB}$ ، وهكذا فإن ليفاً بطول 10 م (0.01 كم) سيبدى انحصاراً قدره 0.01 (توهين قدره 0.01 db) يقابل إسديلاً قدره 97.7%.

ويمكن شراء الألياف الضوئية التي ترسل الإشعاع من فوق البنفسجي (190 nm) إلى تحت الأحمر (10 μm). ولكل أنواع منها مجال عدد ويضم الجدول 14 - 7 بعض المواد المستعملة وعصبانيتها. يستخدم البلاستيك ومواد الزجاج المركب للمسافات القصيرة في منطقة المرئي، بينما تستخدم ألياف السيليكا في المجال ما بين الـ UV حتى IR القريبة (2.3 μm)، ولكنها غالية التكلفة. أما أنواع زجاج الفلور وزجاج الكالكون فتستخدم أبعد من ذلك وحتى منطقة تحت الأحمر.

ولدى الجمع بين الألياف الضوئية والمقاييس الطيفية، تحدث مبادلة بين ازدياد الفوهة العديدة لتجميع مزيد من الضوء وبين زاوية تجميع مقاييس الطيف نفسها، والتي تكون عادة محدودة، بمعنى أن الضوء للتجميع بفوهة عديدة أكبر من حد مقاييس الطيف لن يرى من قبل مقاييس الطيف. انظر للرجع 29 لمناقشة اعتبارات التصميم في الربط بين الليف الضوئي ومقاييس الطيف.

يمكن استخدام الألياف الضوئية كسواير probes في التطبيقات التقليدية وقياسات الفلور. ويرسل الضوء من منبع إشعاع إلى العينة ثم إلى مقاييس الطيف. وبينما توجد تصميمات تسمح بإصدار الضوء وتلقيه بواسطة ليف واحد،

الجدول 1 - 7 مواد الليف الضوئي

مجال	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى
طول الموجة	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى
المقياس	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى	المرئى
مرئي	800	0.8 - 0.8	16 - 75	لا يوجد	زجاج مركب	زجاج مركب
مرئي	200	0.5 - 0.6	100 - 2000	لا يوجد	بوليمر فلوري	بلاستيك
200 nm - 2.3 μm	10 - 15	0.2 - 0.5	50 - 1000	نايلون	سيليكون	سيليكا
				فلورن	بوليمر فلوري	
					سيليكا مضطربة	

يستخدم عادة كبل متشعب مؤلف من زوجين من الألياف في لفة واحدة، يشعب الكبل في نهايته التي تذهب إلى منبع الإشعاع ومقاييس الطيف. وتتألف الكبلات عادة من حزمة من عدة عشرات من الألياف الدقيقة، نصفها معزول عشوائياً

في أحد الطرفين عن النصف الآخر. تركب من أجل قياس الانعكاس مرآة صغيرة (ترتبط مع الكبل) بعجلة يضعه ميللمترات عن نهاية الليف. يتفرق إشعاع المنبع على طول العينة ثم ينعكس عائداً إلى الليف كي يجمع ويصدر إلى مقاييس الطيف. ويكون طول مسار الإشعاع مساوياً ضعفاً للمسافة بين الليف والمرآة.

وتجري عمليات قياس الفلور بأسلوب مشابه ولكن دون الحاجة إلى المرآة. فالإشعاع الصادر من طرف الليف على شكل مخروط يثير الفلور في محلول العينة حيث يجمع بكبل العودة (يعتمد مقدره على الفوهة العديدة) ويرسل إلى المقياس. ويستخدم عادة منبع ضوء أيزوي لتوفير شدة فلور موافقة.

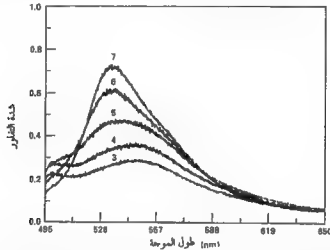
في الألياف المشعة يستعمل أحداهما لإصدار إشعاع المنبع والاخر لتلقي الإشعاع المدمص أو إشعاع الفلور.

مستشعرات الألياف الضوئية: Fiber - Optic Sensors

يمكن تحويل مسابير الألياف الضوئية إلى مستشعرات تعتمد في عملها على التفلور أو الامتصاص الانتقالي وذلك بتثبيت كواشف مناسبة على طرف كابل الألياف الضوئية. وتتميز هذه على المستشعرات الكيميائية بأنها لا تحتاج إلى الكودود مرجع (جسر ملحي) وأن الإشعاع الكهرومغناطيسي لن يؤثر على الاستجابة. فمثلاً يمكن تحضير عصب حس pH تفلوري بالتثبيت الكيميائي لمشرع أروتيوسيانات الفلورسنت (FITC) على غرزة مسامية من زجاج وجعلها بطرف الألياف بواسطة الأليوكسي. يتغير طيف الفلورسنت FITC مع الـ pH (الشكل 14 - 33) في مجال الـ pH من 3 إلى 6 متركزاً حول PK

المشرع، وترتبط شدة التفلور المقاسة عند قمة التفلور مع الـ pH عنصري التغير. ويكون له شكل حرف S لأنه يمثل بالنتيجة معايرة مشرع. انظر المرحمين 35 و36 لخلاصة محدودة مستشعرات الألياف الضوئية في قياس الـ pH والفعالية الأيونية.

لا تستخدم المستشعرات الضوئية استعمال الكودود مرجع مع ما يرافق ذلك من صعوبات.



الشكل 14 - 33 طيف الفلور لـ FITC المثبت على غرزة زجاج مسامية في قيم الـ pH 3 و4 و5 و6 و7

وإذا جرى تثبيت أنزيم مثل البنسليناز، مع مشرع مناسب، عندئذ يتحول الحس إلى عصب حيوي لقياس البنسلين. يقوم الأنزيم بمحفز حلمية البنسلين لإنتاج حمض البنسلين الذي يؤدي إلى تناقص الـ pH. لقد تم تطوير مستشعرات (Sensors) ألياف ضوئية من أجل تعيين الأوكسجين وCO₂ والمعادن القلوية ومركبات أخرى. ويشروط لعمل هذه المستشعرات بنجاح أن تكون كيمياء للمشرع عكوسة.

الأسئلة:

الامتصاص والإشعاع

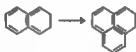
- 1 - صف ظاهرة الامتصاص الحاصل في مناطق تحت الأحمر البعيدة والوسطى والمرئي وفوق البنفسجي من الطيف.
- 2 - ما هي أنواع الكروونات الجزيئية التي تتضمنها عموماً امتصاص الإشعاع في المرئي وفوق البنفسجي.
- 3 - ما هي أكثر الانقلاعات الالكترونية شيوعاً أثناء امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي؟ أيها تؤدي إلى امتصاص أهد؟ أعط أمثلة عن المركبات التي تبدي كلاً منها.
- 4 - ما هو للميار المطلوب لحث الامتصاص في منطقة تحت الأحمر؟

- 5 - ما هو نوع الاهتزاز الجزيئي المرتبط مع الامتصاص في تحت الأحمر؟
 6 - ما الذي يميز امتصاص تحت الأحمر القريب عن امتصاص تحت الأحمر المتوسط؟ ما هي ميزته الرئيسية؟
 7 - عرف ما يلي: حاملات اللون (مولد اللون) والمصباغات، التفوهات الرفعة لطول الموجة والتفوهات الخافضة لطول الموجة وتفاوتات الانحراف وتفاوتات التفریط.
 8 - أي من أزواج المركبات التالية يحتمل ان يمتص الإشعاع لدى أطول موجة وأطول وبشدة أعظم؟

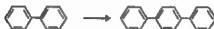


- 8 - في الأزواج التالية من المركبات يبين هل هناك زيادة في امتصاص طول موجة القمة وهل هناك زيادة في شدة الامتصاص لدى الانتقال من المركب الأول إلى الثاني:

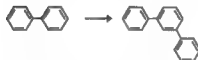
(a)



(b)



(c)



- 10 - لماذا تغير مشعرات الحمض - الأساس لونها لدى الانتقال من الحموضة إلى القلوية؟

- 11 - ما هي الآليات التي يمتص بها معقد للمعدن الإشعاع؟

الملاحظات الكمّية

- 12 - عرف الامتصاص والقدرة على الامتصاص والإصدار والنسبة القوية للإصدار.
 13 - عرف معامل الامتصاص ومعامل الامتصاص المولي.
 14 - لماذا يحتمل أن يكون منحني التحويل خطياً في مجال أوسع من التراكيز لدى طول موجة قمة الامتصاص بالمقارنة مع طول الموجة لدى عتبة منحني الامتصاص.
 15 - عدد بعض المذيبات التي يمكن استعمالها في فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر، على التوالي. اذكر أية تعديلات لطول الموجة.
 16 - ما هي نقطة التقاطع المتساوي؟
 17 - صف وقارن الأسباب المختلفة التي تسبب في الانحراف عن قانون بير، ميّز بين الانحرافات الحقيقية والظاهرية.

استعمال الأجهزة

- 18 - صف منابع الإشعاع والكواشف في مناطق فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر من الطيف.
- 19 - ميز بين نوعي موحدات اللون (مشتتات الضوء) للمستعملة في المطيافات وعدد مزايا ومساوئ كل نوع.
- 20 - ناقش تأثير عرض الشق على تفريق للطيف والالتزام بقانون بير قارن مع عرض الشق الطيفي.
- 21 - قارن بين طريقة عمل كل من المطياف الوحيد الحزمة والمضاعف الحزمة والمطياف ذي الامتصاص العالي.
- 22 - لديك امتصاص ضئيف في منطقة تحت الأحمر القريبة، لماذا تعمل أجهزة تحت الأحمر القريبة بحساسية مقبولة في هذه المنطقة ؟

- 23 - صف كيفية عمل مقياس طيف ذي شبكة ديود.
- 24 - صف طريقة عمل مقياس الإشعاع. ما هي مزاياه؟
- 25 - بالعودة إلى الشكل 14 - 28 ما هو لون المحلول الحمضي والقلوي عند قمة الامتصاص ؟ ما هو لون المرشح الأنسب للتحليل لكل منهما في مقياس لوني بمرشح؟ (يحل المرشح عمل كل من للوروشور والشق).

التفلور

- 26 - صف مبادئ التفلور. لماذا يكون التفلور أكثر حساسية من قياسات الامتصاص؟
- 27 - ما هي الشروط التي تكون فيها شدة التفلور متناسبة مع التركيز؟
- 28 - صف الأجهزة اللازمة للتحليل بالتفلور. ما هو المرشح الرئيسي والمرشح الثانوي؟
- 29 - اقترح تجربة يمكن بواسطتها تعيين أيون اليود بالتفلور.

للمصائل:

طول الموجة/ التواتر/ الطاقة

- 30 - عر عن طول الموجة 2500 \AA بالميكرومتر والنانومتر.
- 31 - حوّل طول الموجة 4000 \AA إلى تواتر (Hz) وإلى أعداد موجية (cm^{-1}).
- 32 - إن أكثر مناطق أطوال الموجة استعمالاً في تحت الأحمر في التحليل تقع في المجال 2 إلى $15 \mu\text{m}$. عر عن هذا المجال بالأنفوسومات والأعداد للموجة.
- 33 - يسمى المول الواحد من الفوتونات (عدد أفوكادرو من الفوتونات) الإينشتاين احسب بالحريرات طاقة إينشتاين واحد من الإشعاع عند 3000 \AA .

قانون بير

- 34 - للعديد من المطيافات سلام تقرأ إما بالامتصاص أو بالنسبة للثوية للإصدار ما هي قراءة الامتصاص عند $T = 20\%$ و $T = 80\%$. ماذا ستكون قراءة الإصدار عند امتصاص يساوي 0.25 و 1.00.
- 35 - عاود 20 جزء في المليون من جزيء الـ DNA (محول وزنه الجزيئي) للزول من الايشوريشكية الكولونية، أعطى امتصاصاً قدره 0.80 في خلية 2 سم. احسب معامل امتصاص هذا الجزيء.
- 36 - يمتص مركب وزنه الميضي 280 مقلار 65.0% من الإشعاع في طول موجة معين في خلية سماعتها 2 سم وفي تركيز قدره 150 ميكروغرام/مل. احسب معامل الامتصاص للمولي لدى طول الموجة هذا.

- 37- يفاعل التيتانيوم مع فوق أكسيد الهيدروجين في 1M من حمض الكبريت لإعطاء معقد ملون. فإذا كان محلول $2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ يمتص 31.5 % من الإشعاع عند 415 nm. ماذا سيكون (أ) الامتصاص (ب) الإصدار والنسبة المئوية للامتصاص من أجل محلول $8.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ ؟
- 38- المركب ذي وزن صيفي 180 معامل امتصاص قدره 288 سم⁻¹ غ⁻¹ ل. ما هو معامل امتصاصه المولي.
- 39- عندما يتفاعل الأليان $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ مع حمض لئري يعطي مشتقاً معامل امتصاصه المولي 134 سم⁻¹ غ⁻¹ ل لدى 359 nm. ماذا ستكون قيمة الامتصاص لمحلول $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ للأليان المتفاعل في خلية 1 سم؟

القياسات الكمية

- 40- يمتلك المعيار التولوتامين (وزنه الصيفي = 270) معامل امتصاص مولي يساوي 703 عند 262 nm. تحل حبة واحدة من هذا الدواء في الماء ثم تمدد إلى حجم 2 لتر. فإذا كان المحلول يبدى امتصاصاً في منطقة فوق البنفسجي UV في 282 nm يساوي 0.887 في خلية 1 سم، ما هو وزن التولوتامين في الحبة؟
- 41- تشكل الأمينات (أمس ضعيفة) أملاحاً مع حمض اللر (ثلاثي نيترو الفينول)، وتبدى جميع بكترات الأمين قمة امتصاص عند 359 nm بمعامل امتصاص مولي يساوي 1.25×10^4 . ينوب مقدار 0.200 غرام من الأليان $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ في 600 مل من الماء. ويفاعل مقدار 25.0 مل منه مع حمض البيكريك في حوجلة مدرجة حجمها 250 مل. ثم تمدد إلى حجم الحوجلة. يمدد مقدار 10 مل من هذا المحلول إلى 100 مل فيعطي قراءة امتصاص تساوي 0.425 في خلية 1 سم لدى 359 nm ما هي نسبة تقاوة الأليان للثوية؟
- 42- يمكن تعيين الفسفور في البول بالمعاملة مع الموليدينوم (VI) ثم إرجاع معقد الفسفور موليدينوم بمحضر أميتوفينول السلفوني لإعطاء اللون الأزرق المميز للموليدينوم الذي يمتص عند 690 nm. بغرز مريض مقدار 1270 مل من البول الذي له $\text{pH} = 6.5$ خلال 24 ساعة. عومل مقدار 1 مل من البول بكاشف الموليدينات وحمض أميتونافول السلفوني ثم مدد المحلول الناتج إلى 50 مل. عوملت سلسلة من المحاليل للمعايرة للفسفات بطريقة مماثلة. قيس امتصاصات المحاليل لدى 690 nm إزاه الشاهد نفسه فكانت كالتالي:

الامتصاص	المحلول
0.205	1.00 ppm P
0.410	2.00 ppm P
0.615	3.00 ppm P
0.820	4.00 ppm P
0.625	عينة البول

(أ) احسب عدد غرامات الفسفور التي تفرز يومياً.

(ب) احسب تركيز الفسفات في البول مقدراً بالملي مول /ل

(ج) احسب نسبة $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ إلى H_2PO_4^- في العينة

$$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}, \quad K_2 = 7.5 \times 10^{-8}, \quad K_1 = 1.1 \times 10^{-2}$$

- 43- يعين الحديد (II) طيفياً بالتفاعل مع 1.10 فيناترولين لإعطاء معقد يمتص بقوة عند 510 nm. يحضر محلول والد من الحديد (II) بمقدار 0.0702 من كبريتات الحديد والأمونيوم $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في الماء في حوجلة مدرجة

حجمها 1 لتر بإضافة 2.5 مل من H_2SO_4 ثم التمديد إلى حجم 1 لتر. تخضر سلسلة من محاليل العمل المعيارية بنقل 1 مل و 2 مل و 5 مل و 10 مل من المحلول الوالد إلى حوجلات منفصلة حجم كل منها 100 مل ويضاف لكل منها كلور الهيدروكسيل أمين (محلول) لإرجاع أي حديد (III) إلى الحديد (II) يتبعه إضافة محلول الفينانترولين ثم التمديد إلى الحجم المعلوم بالماء. يحضر محلول شاهد بإضافة الكواشف بالكيمياء ذاتها إلى حوجلة حجمها 100 مل والتمديد إلى الحجم المعلوم. تقاس الامتصاصات التالية إزاء الشاهد لدى 510 nm.

المحلول	A
المحلول المعياري 1	0.081
المحلول المعياري 2	0.171
المحلول المعياري 3	0.432
المحلول للمعاري 4	0.857
العينة	0.463

ما هو عدد ميلي غرامات الحديد في العينة؟

44 - بين أزوت النوات في الماء بالتفاعل مع حمض الفينول ثنائي السلفوني ليعطي لوناً أصفر له قمة امتصاص عند 410 nm. جرى تثبيت عينة حجمها 100 مل بإضافة 0.8 مل من H_2SO_4 وأضيف لها كبريتات الفضة لوسيب أيون الكلور الذي يتداخل. يرشح الراسب ويفصل (تضاف الفسالة إلى الرضاخ). تعدل حموضة المحلول حتى $pH = 7$ بمحلول NaOH الممدد ثم ييخر حتى بدء الجفاف. يعامل الراسب بـ 2.0 مل من محلول حمض الفينول ثنائي السلفوني ثم يسخن على حمام مائي حار للمساعدة على الذوبان. يضاف مقدار 20 ميلي لتر من الماء المقطر و 6 مل من الشادر إلى المحلول لإعطاء أشد لون ممكن، وينقل المحلول الراق إلى حوجلة 60 مل ويتم التمديد إلى ذلك الحجم بالماء المقطر. يحضر محلول الشاهد باستعمال الحجم نفسه من الكواشف السابقة مع البدء بمخطرة حمض الفينول ثنائي السلفوني. يحضر محلول نوات معياري بتزويب 0.722 غرام من KNO_3 اللامائي والتمديد إلى 1 لتر. تجري عملية التصوير بإضافة المحلول للمعاري أي بإضافة 1 مل من المحلول للمعاري إلى 100 مل من العينة ومتابعة الخطوات السابقة كاملة. وقد حصل على القراءات التالية للامتصاص: الشاهد 0.032، العينة 0.270، العينة مع المحلول المعياري 0.854.

ما هو تركيز نوجون النوات في العينة مقدراً بالأجزاء في المليون.

45 - تتفاعل مادتان غير ملوحتين A و B لتعطي مقدراً مولاً AB الذي يمتص لدى 550 nm بمعامل امتصاص قدره 450. يبلغ ثابت تفكك المقد 8×10^{-4} . ما هو امتصاص المحلول المخضر بترج حجمين متساويين من كل من A و B بتركيز 0.01 M لكل من المحلولين في خلية 1 سم، مقيسة عند 550 nm؟

الترجيح

46 - تمتص للمادتان A و B في فوق البنفسجي. وتيدي A قمة امتصاص عند 267 nm ($\epsilon = 157$) مع كلف ذيلي عند 312 nm ($\epsilon = 12.6$)، وامتلك B قمة امتصاص عند 312 nm ($\epsilon = 186$) ولا تمتص عند 267 nm. وييدي محلول من مزيج المادتين امتصاصاً قدره 0.728 و 0.544 عند 267 nm و 312 nm على التوالي في خلية 1 سم ما هو تركيز كل من A و B في المحلول بالمول/ل؟

47- بشكل كل من التيتانيوم (IV) والفلاناديوم (V) معقدين ملونين لدى معاملتهما مع فوق أكسيد الهيدروجين في حمض الكبريت 1M. لمعد التيتانيوم قمة امتصاص عند 415 nm ولمعد الفلناديوم قمة امتصاص عند 455 nm ويدي انحلال تركيزه $1 \times 10^{-3} M$ من معد الفلناديوم امتصاصاً قدره 0.400 و 0.60 عند 415 nm و 455 nm على التوالي؟ أذيب مقدار 1 غرام من مخلطة العنصرين ثم عومل المحلول بزيادة من الماء الأوكسجيني ومدد إلى حجم نهائي يساوي 100 مل عين امتصاص المحلول فوجد مساوياً 0.885 عند 415 nm و 0.513 عند 455nm ما هي النسبة المئوية لكل من التيتانيوم والفلناديوم في المخلطة.

التفلور

48- اشتق المعادلة 14 - 18 التي تربط بين شدة التفلور والتركيز.

ATOMIC SPECTROMETRIC METHODS

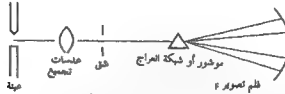
طرائق القياسات الطيفية الذرية

انصب الاهتمام في الفصل 14 على تعيين المواد في عاليها بالقياس الطيفي، أي امتصاص الجزيئات للطاقة. أما هنا الفصل فيعالج مطيافية الذرات. ونظراً لأن الذرات لا تستطيع الدوران أو الاهتزاز، كما تفعل الجزيئات، لذلك فامتصاص الطاقة هنا لا يترافق سوى بالانتقالات الإلكترونية. وبما أن الانتقالات مقطعية (كسومية) لذلك تكون طيفها المراقبة عسقية. وهناك طرق شتى للحصول على ذرات حرة وقياس امتصاصها أو إصدارها للإشعاع. وتقدم في هذا الفصل وصفاً للتقنيات الرئيسة؛ وهي مطيافية الإصدار التي تثار فيها الذرات في فوس الكاثودية أو في شرارة، ثم مطيافية إصدار اللهب، التي تثار فيها الذرات باللهب، ومطيافية الامتصاص الذري التي يقاس فيها مقدار الإشعاع الذي تمتصه الذرات في اللهب وهي في حالتها الأرضية. ويتضمن هذا الفصل نقاش أنماط اللهب والتداخلات في مدررات اللهب وغير اللهب والمدررات الكهربائية في قياسات الامتصاص الذري الشديدة الحساسية.

15 - 1 مطيافية الإصدار: Emmission Spectroscopy

وهي تقنية واسعة وذات فائدة كبيرة في تعيين المكونات اللاعضوية في مختلف أنواع العينات. وأكثر ما تستعمل في التحليل المباشر للعينات الصلبة. يبين الشكل 15 - 1 تسيماً لرأس طيف (spectrograph) نموذجي، ويعتمد هذا النوع من الأجهزة على التصوير في التمييز والتحري.

وتتلخص طريقة عمله بوضع عينة على شكل مسحوق في الكروود من الفرافيت (على شكل كأس) ويمرر فرق كمون عال أو شرارة بينه وبين الكروود مقابل، مما يؤدي إلى تبخير العينة وتحويل عناصرها إلى بخار ذري مع إثارة مختلف العناصر فيها إلى المستويات الإلكترونية الأعلى. وبما أن أعداد للمستويات للشارية قصوة لذلك تهبط عائدة إلى الحالة الأرضية مصدرة فوتوناً طاقته $h\nu$. ونظراً لوجود العديد من الانتقالات الإلكترونية الممكنة، لذلك يقوم كل عنصر في العينة بإصدار عدة أطوال موجة منفصلة من الضوء. يمرر الضوء الصادر خلال شق إلى أداة تشتيت هي إما موشور أو شبكة انعراج، ليحلل إلى أطوال موجية منفردة.



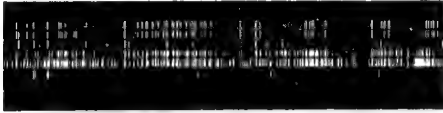
الشكل 15 - 1 تقطع ترميمي لرأس طيف

على العكس مما يحصل مع التحريات للثارة في المحلول، حيث أن احتمال اصطدامها بجزيئات أخرى كبير جداً مقارنة مع الحالة الغازية التي يكون فيها احتمال الاصطدام أقل، وبالتالي يفقد العنصر من الذرات طاقة إثارة على هيئة إشعاع كهرومغناطيسي أكثر منه على شكل حرارة.

ويفضل استخدام شبكة الانتراج لأن تشتيتها الخطي يسمح بإجراء تفسير أسهل للطبوف. ونظراً لوجود أعداد كبيرة من الأطوال الموجية يفضل الكشف باستخدام صفحة حساسة أو فيلم تصوير، ويبدو كل طول موجة صادرة، بعد الإظهار، على شكل خط أسود على الفيلم الحساس. (وهو ما يعادل الصورة السالبة).

بين الشكل 15 - 2 عتظط طيف إصدار نموذجي (بصورة موجبة). ويرى في الصورة عدد كبير من الخطوط التي يصدرها كل عنصر. تعتمد شدة الخطوط على زمن التعريض والتركيز وحجم الحبيبة في المستحلب وشرط إظهار الفيلم. وعلى المستحلب أن يكون حساساً لأطوال الموجات الصادرة التي يقع أغلبها في منطقة فوق البنفسجي. وبسبب صعوبة تعيير الحامل (إذ يؤدي مفعول الحامل إلى تغيير الحساسية) وصعوبة تحضير المحاليل للمقارنة، واختلاف التعيير من عنصر لآخر في العينة، وعوامل أخرى، فإن تدريج هذه الطريقة من أجل التحليل الكمي ليس بالأمر السهل. ومع ذلك يمكن قياس العديد من العينات بشكل روتيني لتعيين العديد من العناصر، حالما يتم تعيير الطريقة. لذلك فإن استخدام مطيافية الإصدار واسع الانتشار في التحاليل الصناعية الكمية.

تتألف طيوف المرآت في الحالة العادية من خطوط حادة، إذ أن المرآت هنا لا تخضع لموسى للاضطرابات الإلكترونية.



الشكل 15 - 2 عتظط طيف إصدار نموذجي. يعود الطيف الأسفل للححاس والثاني، الذي يليه إلى الأعلى، للحديد. أما البقية فهي طيوف عينات فلزية. يمثل الشكل صورة (موجبة) تظهر فيها الخطوط البيضاء نيرة على خلفية سوداء. ولزبد من الإطلاع على تفصيلات النقاط المذكورة أعلاه، يصبح بالعودة إلى مرجع متخصص في مطيافية الإصدار يناقش مفصلاً طرق التحليل الكمي بهذه التقنية. (الرجع 6 في نهاية الفصل). وحالما يتم تعيير طريقة معينة، تقاس كثافة الخطوط بواسطة مكثاف densitometer باستخدام خط واحد لكل عنصر، والمكثاف هذا ليس إلا مطيافاً ضوئياً يقيس مقدار الضوء والمتصّر من قبل الخط. تربط بعدد كثافة الخط بتركيز المعدن في العينة.

وتجد مطيافية الإصدار أوسع تطبيق لها في التحاليل الكيفية نظراً لسهولة إجرائها. ويمكن تحليل عدة عينات على فيلم تصوير واحد. كما في الشكل 15 - 2، إذ يلو الفيلم، بعد كل تعريض، بانراخ متحرك، ليأتي بعد ذلك دور العينة التالية التي يجري رسمها تحت سابقها مباشرة.

ولتدريج الفيلم أو الصفحة الحساسة، بالنسبة لطول الموجة والتفرق، يعين دائماً طيف مادة معيارية، من الحديد عادة، مع كل مجموعة عينات. ويستطيع المحلل، الذي يعرف أطوال موجة خطوط طيف الحديد التي تميز بسهولة، أن يوائم بين طيف العينة والطيف المعياري المرسوم على صفحة منفصلة مركبة على "الكشاف". يتنوي الطيف المعياري خطوط العديد من العناصر التي قد يجري التحري عنها. ويسقط الكشاف ويصاحم صورة الفيلم على شاشة عرض، ويلاحظ تداخل بعض الخطوط العنصرية مع خطوط العنصر المختن في العينة (أو غياب هذه الخطوط) مما يؤكد أو ينفي

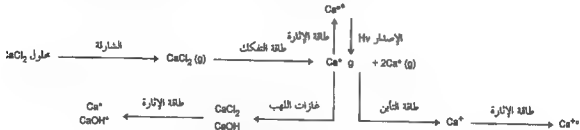
مقياس طيف الإصدار كنسج
الفاصلة في التحاليل الكيفية
ويمكن بواسطته تعرف ما يزيد
عن 60 عنصراً.

وجود ذلك العنصر. ونظراً لطبيعة طيف الإصدار المعقدة، فمن المتوقع تتداخل خطوط
بعض العناصر، لذا يفضل التأكد على الأقل من ثلاثة خطوط رئيسية (الأشد كثافة)
للعنصر المختبر. ينبغي، لدى استعمال مقياس الإصدار، وقاية العين من الإشعاع
فوق البنفسجي الضار. ويجب تجنب النظر مباشرة إلى الالكترودات أثناء التشغيل.

15 - 2 مطيافية إصدار اللهب: Flame Emission Spectrometry

من التقنيات المألوفة في الكيمياء السريعة مطيافية إصدار اللهب (FES)، كانت تدعى سابقاً قياس ضوء اللهب^{*}، وهي، من حيث المبدأ، تشبه مطيافية الإصدار، ولكن منبع طاقة الإثارة فيها هو اللهب. وهو منبع طاقة أضعف بكثير من منبع الإصدار في الطريقة السابقة، لذلك يتصف الطيف بأنه أكثر بساطة لاحتوائه على خطوط طيفية أقل. كذلك العينة تدخل إلى اللهب على شكل عوّل وللذلك فالتقنية سهلة الاستعمال بشكل كمي. وتستخدم أنواع متعددة من الحرققات المذروعة. والأساس فيها أن المحلول يدخل إلى اللهب على شكل رذاذ ناعم، لتحول العينة بآلية غير بسيطة إلى بخار ذري. والشكل 15 - 3 يمدّل محاولة لتوضيح العمليات الأساسية فيها. إذ يتبخّر للملح عطفاً للملح اللاصالي الذي يتفكك إلى ذرات حرة غازية في حالتها الأرضية. يمتص جزء من هذه الذرات الطاقة من اللهب ويرتفع إلى حالة الكرونية مثارة. وتصدر هذه الذرات لدى عودتها إلى حالتها الأرضية فوتونات ذات أطوال موجية مميزة، يمكن تعينها بواسطة جملة موحد لون مع كاشف. ولا نحتاج دائماً إلى موحد

FES هو نوع من القياس الطيفي
للإصدار سهل الاستعمال في
التحليلات الكيفية للمحاليل.



15 - 3 العمليات التي تحصل في اللهب

قياس في إصدار اللهب Ca^{2+} ،
يتم قياس في الانعكاس الذي
 Ca^{2+} .

لأن عالي التفريق لأن عدد الخطوط المصدرة محدود نسبياً، وقد يكفي استعمال
مرشحات تتداخل بسيطة، (مثلاً من أجل المعادن القلوية)، وذلك بحسب كبر خلفية
اللهب عند طول موجة القياس.

تناسب شدة الإصدار مباشرة مع تركيز العينة المحللة في المحلول المراد. لذلك يعبر منحني تمييز بين شدة الإصدار
والتركيز. وكما هو مبين في الشكل فقد تؤدي التفاعلات الجانبية في اللهب إلى إنقاص وفرة الفترات الحرة وبالتالي
الإشارة المصدرة. وستناقش هذه التفاعلات بمزيد من التفصيل عند الحديث عن الانعكاس الذي فيما بعد. وفي بدايات
قياس ضوء اللهب، اقتصر الاستعمال على أنواع من اللهب البارد نسبياً فحسب. وسنجد فيما بعد أن ما يثار من أغلب
العناصر لا يتعدى كسراً ضئيلاً من كل منها، ويزداد هذا الكسر بازدياد درجة الحرارة. لذلك فقد كان عند العناصر التي

* انظر الفصل 14 للتمييز بين المطيافية والمطيافية الضوئية.

عينت بتقنية مطيافية إصدار اللهب محدوداً، لا سيما أن القليل منها الذي يصدر طيفاً خطية (فالعديد منها يوجد في اللهب على شكل أنواع جزيئية، بخاصة على شكل أكاسيد، تصدر طيفاً مثل عصابات جزيئية). وفي المختبر السريري يقتصر التحليل الروتيني، مطيافية إصدار اللهب على العناصر القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم. أما في أنواع اللهب كأو كسي الاستيلين وأوكسيد الآزوتي - الاستيلين، فيمكن الآن تعيين ما يربو عن 80 عنصراً بتقنية مطيافية إصدار اللهب، وذلك بالرغم من أن كسر الذرات المثارة الذي يقوم بالإصدار يبقى محدوداً. وتتحقق حساسية جيدة لأنسأ، كما هو الحال في الفلور، من حيث الحيدأ تقبى الفرق بين الصفر وإشارة صغيرة ولكنها محدودة، وبالتالي فالحساسية محدودة بحساسية واستقرار الكاشف واستقرار (مستوى الضجيج) منظومة ترذيد اللهب.

15 - 3 مطيافية إصدار البلازما: Plasma Emission Spectrometry

ازدادت أهمية استعمال البلازما كمنبع إثارة في الإصدار الذري في السنوات الأخيرة، وتستخدم "مطيافيات البلازما" المقولة تحريظاً "Inductively coupled plasma" (ICP) في المحاليل التي تتضمن تعيين العديد من العناصر. يتسبب تأثير حقن تواتر راديوي على غاز في حادثة تفريغ الشحنة ICP، يجري غاز الأرجون صعوداً في أنبوب من الكوارتز، يُلّف حوله وشعبة من النحاس أو ملف حلزوني، وتزود الوشعبة بالطاقة من مولد تواتر راديوي يعمل بين 5 إلى 75 MHz باستطاعة قدرها 1 إلى 2 كيلواط، مما يؤدي إلى توليد حقن مغنطيسي متغير في الغاز المتدفق داخل الوشعبة، يحرض هذا الحقن تيارات دوامية في الناقل (الغاز) مما يؤدي إلى تسخينه، والأرجون عازل في درجة الحرارة العادية لكنه يصبح ناقلاً كهربائياً بالتسخين. ولإطلاق تفريغ ICP، يطبق تفريغ من وشعبة تسلا أو شرارة Pilot على الأرجون المتدفق الذي يشحن بسرعة معطياً بلازما مستقرة، درجة حرارة اللهب فيها تتراوح بين 9000 - 10000°K.

يتمتع هذا النوع من الإثارة بالعديد من المزايا. فأولاً تدخل العينات معلولة عو مقصورة المرذذ، كما في مطيافية الإصدار، مما يجعل إجراء التحاليل الكمية وتناول العينة أسهل منه في تقنية مطيافية الإصدار التقليدية. وتحل في الأجهزة الحديثة سلسلة من أنابيب التضاضع الضوئي، مرتبة لدى أطوال الموجة لعناصر محددة (مثلاً 40 عنصراً)، محل الكاشف ذي فيلم التصوير في مطياف الإصدار، وبذلك يصبح إجراء التحليل الكيميائي لحلول بنية تعيين جميع العناصر فيه أمراً ممكناً. وتؤدي درجة الحرارة العالية إلى إزالة العديد من التداخلات الكيميائية الموجودة في اللهب (تنظر أدناه) وإلى إثارة معظم العناصر بسهولة وبسر. وتناسب البلازما العناصر المتينة (التي تشكل الأكاسيد) كالسيوم والفسفور واليورانيوم والتنتستن، وكذلك العناصر صعبة الإثارة كالتوتياء والكاديوم. وتنافس حدود الكشف في هذه التقنية تلك التي تسود في الامتصاص الذري أو مطيافية إصدار اللهب.

تسمح ICP بالتحليل المتعدد
العناصر للمحاليل.

15 - 4 التوزع بين الحالتين الأرضية والمثارة:

Distribution Between Ground and Excited States

نحسب الوفرة النسبية لكل من الحالة الأرضية (N_0) والحالة المثارة (N_0) في درجة حرارة طب معينة من معادلة ماكسويل - بولتزمان:

$$\frac{N_0}{N_0} = \frac{g_0}{g_0} e^{-(E_0 - E_0)/KT} \quad (1 - 15)$$

حيث θ_0 و θ_1 هما الوزن الإحصائي لكل من الحالة المشارة والحالة الأرضية، و E_0 و E_1 هما طاقا الحسائين المذكورتين على التوالي ($E_0 = \hbar \nu$) عادة تساوي الصفر) و k هو ثابت بولتزمان (ارغ $k = 1.3805 \times 10^{-16}$ J و T هي درجة الحرارة المطلقة. يمثل الوزن الإحصائي احتمال أن يكون الاكسون تابياً في سوية طاقة معينة، ويمكن تعيينه بحسابات الميكانيك الكمومي. ارجع إلى المالة 21 كمثل عن هذه الحسابات.

توجد جميع اللزات المغناطية تقريباً
في حافتها الأمامية ويقتضي
الإصدار الذي حسماً للسبب
ذاته الذي توسّاه في الطول،
ولا تحتاج تقاس مناطق حبل في
الإشارة (كما هنا من ضجيج) كما
في الأمثلة...

الجدول 15 - 1 قيم N_0/N_1 من أجل خطوط المدين المختلفة

ونقيس في طرق إصدار الذهب توزع الحالة للمادة، أما في طرق الانصصاص اللري (أذناء) فنقيس توزع الحالة والارأزميد. ونظراً للفضائل الكيمائية التي تجري في الذهب، فالفرق بين حساسيات إصدار الذهب والانصصاص اللري فوق 300 ن، هي علمياً دون ما هو متوقع من توزيع بولترمان. فمثلاً يتصلصص للعديد من العناصر جزئياً مع غازات الذهب لتشكل أكسيد المعدن أو هيدروكسيد، الأمر الذي ينقص التوزع اللري بالتساوي في أي من الطريقتين ويعتمد علم درجة الحرارة بالتساوي في أي منهما أيضاً.

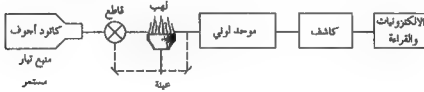
إن مطابقة الامتصاص الذي الضوئية (AAS) هي من أكثر التقنيات ارتباطاً خطافيتي إصدار الذهب، لأن كليهما يستخدم الذهب أداة للترتيب. نناقش هنا العوامل المؤثرة في الامتصاص، وسنقوم بمقارنة تقنية الامتصاص الذي مع تقنية طيف الذهب بسبب ارتباطهما الوثيق.

المبادئ: Principles

يشترك عمول العينة ضمن لمب كما في تقنية مطيافية إصدار اللهب، وتحول عنصر العينة إلى بخار ذري، حيث يحتوي اللهب عندئذ على ذرات ذلك العنصر. وتثار بعض الذرات حرارياً باللهب ولكن أغلبها يبقى بالحالة الأرضية. يمكن لذرات الحالة الأرضية هذه أن تمتص الإشعاع الذي يعطيه منبع خاص مصنوع من العنصر (انظر بحث "المنابع"). إن أطوال موجات الإشعاع الذي يعطيه المنبع هي ذاتها التي تمتص من قبل الذرات في اللهب.

تمثل مطيافية الامتصاص اللزري الضوئية من حيث المبدأ مطيافية الامتصاص الضوئي التي سلف وصفها في الفصل السابق. جميع الامتصاص قانون بير، الذي ينص على أن الامتصاص يتناسب مباشرة مع طول المسار في اللهب ومع تركيز البعير الذري فيه. ويصعب تعيين أي من هذين المتحولين، ولكن بالإمكان الحفاظ على طول المسار ثابتاً ويكون تركيز البعير اللزري متناسباً مباشرة مع تركيز العينة في المحلول المدروس.

يطبق قانون بير في الامتصاص اللزري.



الشكل 15-4 مخطط ترميزي لجهاز امتصاص ذري

وتستند الطريقة إلى تحضير منحنى تميز بين تركيز المحلول والامتصاص. ولعل السببة الكبيرة لتقنية الامتصاص اللزري، كما سوف نرى، أنه يتيح استخدام منبع مختلف لكل عنصر يتطلب تحليله.

المعدات: Instrumentation

تتطلب تقنية مطيافية الامتصاص اللزري الضوئية، كما في تقنية مطيافية الامتصاص الضوئي التقليدي، منبعاً ضوئياً، وخلية (اللهب) وموحد لون، وكاشف. يوضع اللهب بين المنبع وموحد اللون وبين الشكل 15-4 مخططاً ترميزياً لمطيف امتصاص ذري ضوئي، ثنائي الحزمة يقيس النسبة P_0/P . ترسل حزمة المنبع بالتناوب إلى اللهب وحوله بالقطاعة chopper. يقوم الكاشف بقياسهما بالتناوب ويعرض لوجارتم النسبة الناتجة. يولف مضخم الكاشف بحيث لا يتلقى سوى الإشعاع المعدل وفقاً لنواتر القطاعة، وهكذا يتم تمييز الإشعاع المستمر الذي يصدره اللهب.

وفيما يلي وصف لمختلف مكونات مطياف الامتصاص اللزري:

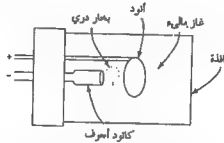
1- المنابع Sources: تتطلب الامتصاص اللزري منبعاً خطياً حاداً لأن خط الامتصاص ضيق جداً، لا يتجاوز عرضه عشر الأنشورم أو دون. ونظراً لأن هذا الخط شديد الضيق، فلا يُمتص من الإشعاع الذي يمرره الشق من منبع مستمر ولا يصل إلى الكاشف، إلا النثر اليسير.

ويقتصر نوع المنبع المستعمل على "مصباح الكاثود الأجوف". وهو منبع ذو خط حاد يصدر أطوال موجة محددة (وحدة اللون بشكل أساسي)، ويوضح الشكل 15-5 بنية للمصباح الأساسية. وهو يتألف من كاثود اسطواني أجوف مصنوع من العنصر المراد قياسه، أو من خليطة منه، ومن أنود من التنغستين يحيط به أنبوب من زجاج ينتهي بنافذة من

الكوارتز، لأن الخطوط المعنية تقع عادة في منطقة فرق البنفسجي. وبمبدأ الأنيوب تحت ضغط خفيف بنغاز حامل كالأرغون أو النيون. يطبق جهد (فرق كمون) عال عبر الأنيوبين مما يؤدي إلى تأين ذرات الغاز لدى الأنيوب. تتسرع هذه

بمسرع منبع ذو خط حاد في AAS يصدر المنبع خطوط العنصر المراد قياسه. وتحتك هذه الطاقة اللازمة تماماً للامتصاص من قبل ذرات عنصر العينة المظلمة.

الأيونات الموجبة باتجاه الكاثود السالب، وعندما تصطدم بالكاثود تتسبب في اقتلاع بعض ذراته وتبعثرها. تثار ذرات المعدن المتبخرة إلى مستويات طاقة إلكترونية أعلى بالاصطدام المستمر مع الأيونات الغازية عالية الطاقة. ولدى عودة الإلكترونات إلى الحالة الأرضية، تصدر خطوط العنصر المميزة. كذلك يصدر منها خطوط الغاز السائل للمصباح، ولكنها عادة بعيدة عن خطوط العنصر لذلك لا تتداخل في تعيينه.



الشكل 15-8 تصميم مصباح الكاثود الأرف

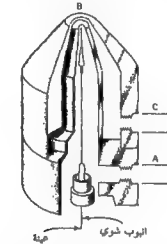
تمر هذه الخطوط عبر اللهب، ويمتص بعضها منها من قبل العنصر للقياس لأنها تمتلك مقدار الطاقة المناسبة تماماً (طول الموجة المناسب) مما يؤدي إلى الانتقالات الإلكترونية للقطعة. وإن الخط الممتص الأقوى، غالباً ولكن ليس دائماً، هو الخط الموافق للاتصال الإلكتروني من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة الأدنى. ويسمى "خط التحاوب resonance line". والخطوط التي يعطيها مصباح الكاثود الأرف أضيق من خط الامتصاص للعنصر الموجود في اللهب بسبب توسع خط الامتصاص في درجات الحرارة والضغط الأعلى للهب. وهكذا يمتص عرض خط المنبع بالكامل. ويتحقق بوجود منبع مستمر، مزيد من النوعية في التحديد لأن العنصر ذا خط الامتصاص، الواقع حيثما كان ضمن عرض الشق الطيفي، سيمتص جزءاً من إشعاع المنبع. على كل حال، لن يمتص خط منبع طالما أن خطوط امتصاص العنصر لا تراكب معه. وهناك بضعة أمثلة يحصل فيها تراكب الخط مع خطوط عناصر مقابلة.

ومن الممكن أحياناً استخدام خليطة من عدة عناصر في صناعة الكاثود الأرف، وفي هذه الحالة تصدر خطوط جميع العناصر. ويسمى هذا النوع بالمصباح المتعددة العناصر ويمكن استخدامها عادة كمنبع لعنصرين أو ثلاثة. وقد يكون لها عمر نصف أقصر من المصباح الوحيدة العنصر نظراً للتبخر الانتقائي (التقطير) لواحد من العناصر من الكاثود مع ترسب البعابر على جدران المصباح.

2 - الحرقاات: Burners هناك نوعان أساسيان من الحرقاات - الشرقات aspirator - burner في الامتصاص اللري. النوع الأول هو الحرق الكلي الاستهلاك total consumption burner للوضوح في الشكل 15-8. يخرج غازا الرقود والوكسيد (للداعم) ويحدث الحرق عند ذؤابة الحراق. تسحب العينة إلى اللهب «بمفعول فيتوري» بواسطة الغاز الداعم. يتسبب الغاز بإحداث فراغ جزئي فوق الأنبوبة الشعرية دافعاً العينة إلى أعلى الأنبوبة، ثم يتفرق إلى رذاذ دقيق لدى

الذوابة حيث تخرج الغازات اضطراباً وتحرق. وهذه هي عملية التسخيم (Nebulization) الاعتيادية*. ويدعى الحراق بالكلبي الاستهلاك لأن العينة المسحوبة تدخل بالكامل إلى اللهب.

أما النوع الثاني، وهو المستخدم في معظم الأجهزة التجارية، فهو حراق للمقصورة (الحجيرة) مسبقة المزج premix chamber burner، الذي يدعى أحياناً "حراق التدفق الصفحي laminar-flow burner" الذي يوضحه الشكل 15 - 7. يخرج غاز الوقود والغاز الداعم في المقصورة معاً قبل دخولهما رأس الحراق (خلال شق) واحترقهما. ويشرق



الشكل 15 - 7 حراق الكلبي الاستهلاك

A. تدفق الوقود B. المزج السطحي C. تدفق الوقود

هذا محلول العينة أيضاً مفعول فيتتوريه عبر أنبوب شعري باستخدام الغاز الداعم لعملية الشرق. تتكاثف القطرات الكبيرة وتسحب إلى خارج المقصورة. أما القطرات الصغيرة الباقية فتمتزج مع الغازات وتدخل اللهب. تبلغ نسبة القطرات المتكاثفة 90٪، ولا يبقى سوى 10٪ لتدخل اللهب. ولكل من النوعين حسناته وسيئاته. فالحراق الكلبي الاستهلاك يستعمل كامل العينة المشروقة ولكن طول مساره أقصر ويبقى العديد من القطرات الأكبر في اللهب دون تبخر. وقد تبخر هذه القطرات الأكبر جزئياً، مخلقة جسيمات صلبة في مسار الضوء، مما يؤدي إلى تبعثر الضوء الذي يعطي الانعكاس. إن امتصاص العينة، أي وفرة البخار الذري، أكثر اعتماداً على سرعة تدفق الغاز وارتفاع العينة الملاحظة في اللهب مما هي في الحراق المسبق المزج. وستأثر، إلى حد كبير، كثافة التدوير (إنتاج البخار الذري) بكثافة العينة في هذا النوع من الحراقات. ومع ذلك يمكن استعمال الحراق الكلبي الاستهلاك لشرق العينات العالية اللزوجة وذات المحتوى العالي من الصلب كالكوب والمصل غير المملحين. كذلك يمكن استخدام هذا النوع في معظم أنواع اللهب، في كل من اللهب ذي سرعة الاحراق العالية وللنخفظة (انظر أدناه).

أما الحراق المسبق المزج فيقتصر استعماله على اللهب ذي سرعة الاحراق للنخفظة، وبالرغم من ضياع قسم كبير من العينة المشروقة في الحراق المسبق المزج، فإن كثافة تدوير (كثافة إنتاج البخار الذري) جزء العينة الذي يدخل اللهب أكبر ذلك لأن القطرات أكثر دقة، كما أن طول المسار أكبر. ويتشابه النوعان من حيث الحساسية في أغلب الحالات.

* تحدثت في الانعكاس للذري، عادة عن "التدوير" ونعني به عملية للحصول على بخار ذري. ينبغي عدم إساءة فهمها على أنها عملية "تسخيم".

فصلهما من غلول العينة بالتطاري على شكل هيدريدات (H_2Se و AsH_3) وإمرارهما في اللهب. وهذا ضروري لأن اللهب البارد أكثر عرضة للتفاعلات الكيميائية من أنواع اللهب الأخرى (انظر للمقاطع التالية).

الجدول 15 - 2 درجات حرارة الاحراق وسرعات أنواع اللهب الشائعة

درجة الحرارة القصوى، °C	السرعة المثلى للهب، cm/s	مزيج اللهب
2877	—	هيدروجين - أكسجين
2045	—	هيدروجين - هواء
1725	—	بروبان - هواء
2900	—	بروبان - أكسجين
2250	160	استيلين - هواء
3060	1130	استيلين - أكسجين
2855	180	استيلين - أكسيد الأزوتي
1577	—	هيدروجين - أرغون - هواء حامل

ويفضل استخدام لب أو أكسيد الأزوتي - الاستيلين في هذه المنطقة من اللطف عند وجود خطر التداخل، إذ أن امتصاص اللهب ضئيل نسبياً عند أطوال موجة القص.

أما في مطيافية إصدار اللهب، فنحتاج إلى لب حار لتحليل عدد كبير من العناصر، ويستعمل لب الأوكسجين - الاستيلين (أو أكسي استيلين) أو لب أو أكسيد الأزوتي - استيلين. وللب الأوكسي استيلين سرعة احراق عالية تمنع من استعماله في الحراق المسبق المزج التقليدي. وبسبب درجة حرارة احتراقه العالية لا بد من استخدام رأس

أكثر أنواع اللهب شيوعاً في AAS هو هواء - استيلين. أما لب الاستيلين - أو أكسيد الأزوتي فهو الأفضل مع لمادن للهب.

حراق من الفولاذ غير المصدى النحاس لتجنب الانصهار. ويفضل عند تحليل العناصر السهلة الإثارة، كالصوديوم والبوتاسيوم، استخدام لب الهواء - البروبان (البارد)، أو لب آخر مماثل، وذلك بسبب التأين المنخفض لهذه العناصر في مطيافية إصدار اللهب.

التداخلات: Interferences

تقع التداخلات في ثلاثة ضروب، طيفي، وكيميائي، وفيزيائي. سنتناقص كل منها بإيجاز ونشير إلى تأثيراتها النسبية في قياسات الامتصاص والإصدار.

1 - التداخلات الطيفية: Spectral Interferences يحصل التداخل الطيفي في التحاليل المنعزلة بطريقة الإصدار، عندما يقع خط إصدار مختلف أو عصابة إصدار جزئية بمجر الخط الذي يصدره العنصر قيد الاختبار، ولا يستطيع الموحّد اللوني التفريق بينهما. ويخطر الأكبر يأتي من الإصدار الجزئي، كالذي يصدر عن أكاسيد العناصر الأخرى في العينة. ويحصل تداخل مشابه في الامتصاص اللري إذا جرى استخدام جهاز DC، ولكنه يزول باستخدام جهاز AC. أما إذا كان الجزئي أو العنصر قادراً على امتصاص إشعاع النبع فسيحصل تداخل إيجابي في الامتصاص اللري. ويكون هذا الخطر أصغر في لنايع الخطية ولكنه ليس معدوماً.

يتسبب كل من تبخر الضوء أو الامتصاص الذي تقوم به الجسيمات الصلبة أو قطرات اللهب للتكاثفة أو الجسيمات الجزيئية في اللهب، كل ذلك يتسبب بتداخل إيجابي في مطيانية الامتصاص الذري. وبعد هذا مشكلة لا سيما في أطوال الموجة الأقصر من 300 nm عند العمل بالهاليد ذات الجهد العالي من الملح، ذلك لأن تخليص الملح من الاستحلاب قد لا يكون كاملاً أو لأن جزيئاته تتفكك إلى ذرات. ويمكن تصحيح امتصاص الخلفية هذه بقياس امتصاص خط قريب من خط امتصاص المنصر قيد الاختبار شرطه ألا يختص من قبل المنصر نفسه. وعما أن التداخل يحصل هو عصابة من أطوال الموجة، فيسكون الامتصاص، بشكل أساسي، هو ذاته على مسافة عدة أنفوسومات من خط التداخل.

يجب إجراء القياس على بعد جزئين على الأقل (انظر الفصل 14) من خط الامتصاص. ويمكن أن يكون الخط المستعمل للتصحيح هو خط الغاز للماء الصادر عن مصباح الكاثود الأجوف أو خطاً ولا تجاوبه المنصر لا يختص، أو خطاً مجاوراً يصدره مصباح كاثود أجوف آخر. وينبغي شرح محلول المنصر المقيس دائماً للتأكد من أنه لا يختص خط تصحيح الخلفية. وتقتضي هذه التقنية إجراء قياسين عتظلين على العينة.

يمكن إجراء تصحيح الخلفية من أجل المصابة العريضة في منطقة ال UV أيضاً (حيث تختص جميع العناصر وتتألقم مشكلة امتصاص الخلفية) باستخدام منبع هيدروجين أو ديتريوم مستمر. أما في المرئي فيمكن استخدام منبع تنشتين مستمر. يولف الموحّد اللوني على طول موجة خط التداخل نفسه، ويقدر أن امتصاص الخط الحاد للنبع المستمر من قبل المنصر المقيس مهمل بالمقارنة مع الخلفية هو عرض عصابة موحّدي اللون، وبالتالي يمكن ببساطة طرح امتصاص النبع المستمر من امتصاص خط التداخل لمصباح الكاثود الأجوف. وهذا هو الأساس في مصححات الخلفية الآلية للفرافة في الأجهزة التحارية. إذ تقوم مرآة بتمرير إشعاع مصباح الكاثود الأجوف والإشعاع المستمر للتداخل، ويقاس امتصاص كل منهما، وي طرح امتصاص النبع المستمر من امتصاص مصباح الكاثود الأجوف، آلياً، للحصول على محصلة امتصاص الخط الحاد من قبل المنصر المقيس، لذلك لا يحتاج إلا لإجراء قياس واحد.

2 - تداخل التآين: Ionization interference يتأين قسم لا يستهان به من المادان القلوية والقلوية الترابية وعناصر أخرى في اللهب الحار. وعما أننا نقيس الذرات غير المؤينة، لذلك فإن هذا التآين يؤدي إلى إنقاص إشارة الامتصاص أو الإصدار. وليس هذا بحد ذاته خطراً، باستثناء أن الحساسية والخطية تتناقصان. ولكن وجود عناصر أخرى سهلة التآين في العينة ستضيف الكروونات حرة إلى اللهب وبالتالي ستؤدي إلى إعاقة تآين المنصر المدروس، وإلى تعزيز الإصدار أو الامتصاص وبالتالي التداخل الإيجابي. ويجري التغلب على تداخل التآين بسهولة، إما بإضافة الكمية ذاتها من المنصر للتدخل إلى المحاليل للمعايرة، أو بإضافة كميات زائدة منه إلى كل من العينة والحلول للمعايرة لجعل التركيز ثابتاً. وبكشف

عن التآين، ملاحظة أن منحني التعيير يتزاح إيجابياً أو يندى انجذاباً للأعلى مع ازدياد التركيز، وذلك لأن كسر الجزيئات المتأين يكون أصغر في التركيز المنخفضة.

يُحسب التآين إضافة محلول عنصر أسهل تآيناً، كالوتاسيوم أو السيزيوم.

3 - تشكل مركبات متعبة: Refractory Compound Formation قد يحتوي محلول العينة على مادة كيميائية، أيون عادة، تشكل في اللهب مركباً متعباً (مقاوماً للحرارة) مع المنصر المقيس. فمثلاً تعطي الفسفات التي تتفاعل مع الكالسيوم في اللهب مركب برو فسفات الكالسيوم $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. ويتسبب هذا في خفض الامتصاص لأن الكالسيوم لا يختص خطه التداخلي إلا إذا كان في حالته الذرية. ويمكن عادة إنقاص هذا النوع من التداخل أو إزالته كيميائياً. ففي المجال السابق يمكن إضافة مقدار زائد (ca 7%) من كلور السرونسيوم أو نترات اللانثانيم إلى المحلول. يفضل

السورنسيوم أو اللانثانوم المضاف الاتحاد مع الفسفات مانعين بذلك اتحادها مع الكالسيوم. ويمكن بطريقة بديلة إضافة تركيز عال من EDTA إلى المحلول لتشكيل مركب متخصلب مع الكالسيوم، مما يمنع اتحادها مع الفسفات، وتفكك المركب الناتج في اللهب ليعطي بخار الكالسيوم الحر. تحصل هذه الأنواع من التداخلات في كل من مطيافيت الامتصاص الذري وإصدار اللهب، ويمكن أيضاً التخلص منها باستخدام هب أو أكسيد الآزوتي - أستيلين ذي درجة الحرارة العالية. وتظهر مشكلة صعبة عندما تتفاعل عناصر العينة مع الغازات الموجودة في اللهب. فالعناصر المنبعة كالألومنيوم والتيتانيوم والموليبدنيوم والفاناديوم، تتفاعل مع O و OH في اللهب وتعطي أكاسيد وهيدروكسيدات معدنية ثابتة، لا يمكن تفكيكها إلا باستخدام هب ذي درجة حرارة عالية. والعديد من هذه العناصر لا يبدى سوى امتصاص أو إصدار محدود في هب الهواء - الأستيلين التقليدي، لذا يُضار إلى استخدام هب أو أكسيد الآزوتي - أستيلين عند تحليل هذه العناصر. ويستخدم اللهب عادة في الحالة المرجحة (غني بالوقود)، إذ توجد في اللهب، في هذه الحالة، منطقة تفاعل ثانوية حراء واسعة. وتشأ هذه المنطقة الحراء من وجود CN و NH وأنواع أخرى من الزمر المرجحة القوية. وتؤدي هذه أو يؤدي غياب الأنواع المحفوة على الأكسجين) بالإضافة إلى درجة حرارة اللهب العالية، إلى تفكيك الأكاسيد المنبعة أو منع تشكيلها وبالتالي تشكل بخار العنصر الذري. وكذلك يفيد هب الأوكسي أستيلين الغني بالوقود في مطيافية إصدار اللهب في تحليل المعادن التي تشكل أكاسيد أحادية.

4 - التداخلات الفيزيائية: **Physical Interferences** تمت معظم العوامل التي تؤثر في كل من سرعة إدخال العينة إلى الحراق وفي كفاءة التذير لتداخلات فيزيائية. وتتضمن هذه عوامل مثل التغير في سرعات تدفق الغاز وتغيرات لزوجة العينة بسبب تغيرات درجة الحرارة أو المذيب ونسبة المواد الصلبة العالية في العينة وتغيرات درجة حرارة اللهب. ويمكن أخذ هذه التغيرات بالحسبان بإجراء تعيير دوري. وتتمتع بعض الأجهزة بالمقدرة على استعمال معايير داخلية تعمل جزئياً تأثير تغيرات هذه العوامل (انظر أدناه).

استعمال المذيبات العضوية: *Use of Organic Solvents*

يؤدي استعمال المذيبات العضوية إلى ازدياد كفاءة التذير لإعطاء البعير الذري في اللهب. ويرجع هذا الازدياد إلى العديد من الأسباب المقعدة، منها ازدياد سرعة الشرق، والقطرات الأنعم، وازدياد كفاءة تبخير أو احتراق المذيب. فالحساسية عموماً تزداد ثلاثة أضعاف بإضافة مذيب عضوي كالأستون إلى المحلول ولكن المشكلة تكمن في أن إضافة المذيب القابل للاستزاج يمدد عمول العينة وتؤدي إلى ضياع الفائدة المرجوة. لذلك تستعمل عادة تقنية الاستخلاص بالمذيب للحصول على زيادة في الحساسية. يتضمن الفصل 18 نقاشاً مفصلاً لتقنية الاستخلاص بالمذيب. تعتمد هذه الطريقة على استخلاص للمعدن من المذيب المائي بمذيب عضوي، وذلك على شكل مركب متخصلب معتدل الشحنة. ثم يشرق الطور العضوي المحتوي على المعدن إلى اللهب. وتصف هذه الطريقة بعدة مزايا، منها فصل العنصر المقيس عن حامل العينة الإجمالي مما يؤدي إلى إزالة التداخلات المحتملة. ويؤدي وجود العنصر في الطور العضوي النقي إلى كفاءة تذير أعظمية، مما يسمح بتصنيف الإشارة عشرة أضعاف ما كانت عليه من أجل تركيز معين. كما أن العنصر المقيس

يمكن تركيزه بهذه التقنية باستخلاصه بمجم صغير من المذيب العضوي، وقد تبلغ زدهادة التركيز 10 - 100 ضعفاً. وبعد المذيب مثل أثير بوتيل كيتون (MTBK) واحداً من أفضل المستخلصات الملائمة للشرق إلى اللهب. ويشترط، عند استعمال المذيبات العضوية، أن يكون اللهب من النوع اللوكسد (الفقر بالوقود) لضمان احتراق المذيب العضوي في اللهب.

تطور المذيبات العضوية بكفاءة أعلى. ويستعمل الاستخلاص بالمذيب عادة للحصول على العناصر القليلة في وسط عضوي وتركيزها. انظر الفصل 18.

تحضير العينة: Sample Preparation

لا يحتاج تحضير العينة في تقنية اللهب أو البلازما إلى كثير من الجهد. فظالما أن عوامل التداخل الكيميائية والفيزيائية غير موجودة، فكل ما يلزم هو الحصول على العينة بشكل محلول. وبما أن محتوى العينة سيتفكك في اللهب إلى بخار عنصري حر، لذلك فلا أهمية للشكل الكيميائي الذي توجد عليه العناصر المحللة في العينة. وهكذا يمكن تعيين عدة عناصر في الدم والبول ومائع النخاع الشوكي والوراثع الحيوية الأخرى بالشرق المباشر للعينة. وقد يتطلب الأمر تحديد العينة بالماء لمنع انسداد الحرقا.

وينبغي التنويه بضرورة المضاهاة بين حامل العينة وحامل العينة المعيارية. فلدى تعيين الرصاص في البترين يجب استعمال محاليل معيارية من البترين وليس من الماء.

ويتحقق التغلب على التداخلات الكيميائية عادة، ببساطة، بإضافة محلول كاشف مناسب (أو التملجيد به). فالحصل يحدد بنسبة 20:1 محلول EDTA لتعيين الكالسيوم، وذلك لمنع تداخل الفسفات. ويضاف الصوديوم واليوتاسيوم بتركيز مساوٍ لما في المحلل إلى محاليل الكالسيوم المعيارية لمنع تداخلات التآين.

وإذا أحرقت على العينة تقنية الاستخلاص بالمذيب، فيجب توخي الحذر من وجود أيون يمنع الاستخلاص. فمثلاً يستعمل معقد الكالسيوم - EDTA عادة في معالجة التسمم بمعدن ثقيل. وقد يؤدي وجود هذا المركب في البول إلى إعاقة الاستخلاص بالمذيب لبعض مركبات المعادن المحلية، كمتخيلات أيون الرصاص، التي تشكل معقداً ثابتاً مع الـ EDTA. ويكون من الضروري في مثل هذه الحالات هضم العينة بالحضض أو ترسيبها للتخلص من المكونات العضوية للتداخل. وإذا كان بالإمكان شرق العينة مباشرة فلا يؤدي وجود الـ EDTA إلى تداخل.

أوردنا في المرجع 7 في نهاية هذا الفصل مراجعة تطبيقات مطيافية الامتصاص اللري في تحليل العينات الحيوية. ويشيع استعمال هذه التقنية لتعيين المعادن في اللواتع الحيوية والنسج والعينات البيئية كالماء والهواء وفي الصحة المهنية ونواحي السلامة. وهناك قلة من التطبيقات الروتينية للوصفة لمطيافية إصدار اللهب في العينات الحيوية، باستثناء المعادن القلوية والقلوية الترابية، ولكن في كثير من الحالات، تبقى طريقة تحضير العينة مماثلة لتلك المستخدمة في مطيافية الامتصاص اللري.

قابلية الكشف النسبية لكل من الامتصاص اللري ومطيافية إصدار اللهب:

Relative Detectabilities of Atomic Absorption and Flame Emission

يضم الجدول 15 - 3 بعض حدود الكشف الممنلة، لمختلف العناصر، بالامتصاص اللري ومطيافية إصدار اللهب. وينبغي التمييز هنا بين الحساسية وحدود الكشف في الامتصاص اللري.

الجدول 15 - 3 حدود الكشف الممنلة في كل من الامتصاص اللري (AAS) ومطيافية إصدار اللهب (FES)

العنصر	طول الموجة nm	حد الكشف	
		AAS ^a	FES ^b
Ag	328.1	0.001(A)	0.01
Al	308.3	0.1(N)	
	396.2		0.08

^a إن مركبات الـ EDTA للتحميلية مشحونة، وبشروط في المقدرات كي تصل إلى اللاميات العضوية أن تكون محتلة الشحنة (انظر الفصل 16).

Al	242.8	0.03(N)	
	267.6		3
Ca	422.7	0.003(A)	0.0003
Cu	324.8	0.006(A)	0.01
Eu	459.4	0.06(N)	0.0006
Hg	253.6	0.8(A)	15
K	766.5	0.004(A)	0.0008
Mg	285.2	0.004(A)	0.1
Na	589.0	0.001(A)	0.0006
Tl	276.8	0.03(A)	
	535.0		0.03
Zn	213.8	0.001(A)	15

a: الفرق هو الاختلاف. الحرف بين القوسين يدل على اللثة A = حواء و N = أكسيد الأروني

b: غيب أكسيد الأروني، استيلاين

ويستعمل التعبير الأول عادة في أدبيات الامتصاص اللري. وتعرف "الحساسية" بأنها التركيز اللازم لإعطاء امتصاص قدره 1٪ (0.0044A). وهي تساوي ميل منحني التمييز التحليلي ولكنها لا تنصع عن شيء بشأن نسبة الإشارة إلى الضجيج (S/N). أما "حد الكشف" فيعرف بأنه التركيز اللازم لإعطاء إشارة تساوي ثلاثة أضعاف قيمة الانحراف المعياري لحظ الأساس "الشاهد".

وعموماً يعطي الامتصاص اللري قدرة كشف فائقة في تحليل تلك العناصر التي تصدر في أدنى من 300 nm بسبب الطاقة الحرارية العالية اللازمة لإثارة الذرات كي تصدر عند أطوال الموجات تلك. وتكون في المجال 300 nm إلى 400 nm قابلة كشف كل من الطريقتين متطابعتين، بينما يتفوق إصدار الذهب في منطقة اللري.

الممرات الكهحرارية: Electrothermal Atomizers

تبلغ كفاءة التطوير الكهحراري 100٪ بالمقارنة من 0.1٪ في التطوير بالذهب. ولا يزيد حجم العينة اللازم عن بضعة ميكروليترات.

مع أن الشرق إلى الذهب هو أكثر طرائق الحصول على البخار اللري ملائمة وتكرارية، يبقى أفضا كفاءة فيما يتعلق بتحويل جميع عناصر العينة إلى بخار ذري وتنقيتها إلى المسار الضوئي. وقد قلرت الكفاءة الكلية للتزهر وقياس الأيونات الموجودة في المحاليل المشروقة بما لا يزيد عن 0.1٪. كذلك لا يتعدى ما تحتاجه طرق الشرق للتحليل عن بضعة ميللوات من حجم علول العينة.

والممرات الكهحرارية هي غط من الأفران الصغيرة توضع فيها قطرة من العينة تجف ثم تفك في درجات الحرارة العالية لإعطاء سحابة من البخار اللري.

وتقارب كتابة الممرات الكهحرارية 100٪ وتحسن حدود الكشف معها بـ 100 إلى 1000 ضعفاً عن طرق شرق الذهب. وسيفكر النقاش على الممرات للسحنة بالمقاومة. وعلى الرغم من أنها لا تجدي عموماً في قياسات الإصدار لكنها ملائمة تماماً لقياسات الامتصاص اللري. يبين الشكل 15 - 8 مخططاً ترسيمياً للممر كهرحراري نموذجي.

وتتلخص طريقة التزهر الكهحراري بوضع بضعة ميكروليترات من العينة في أنبوب غرافيت أفقي أو على قضيب من الكربون أو على شريط من الناناليوم. ثم يسخن الأنبوب أو القضيب للمقاوم بمرار تيار عبره. تجف العينة في البدء في درجة حرارة منخفضة لمدة ثوان (100° إلى 200°)، يعقب ذلك خطوة التحليل الحراري في 500° إلى 1400°C لتخلص

من المادة العضوية التي يترافق وجودها بتشكيل الدخان وتبخر المنبع الضوئي أثناء إجراء القياس، ويقوم غاز الأرغون الجاري بطرد الدخان الناتج عن التفكك الحراري. وأخيراً تنذر العينة بسرعة عالية حرارياً في درجة حرارة أعلى تصل حتى 3000°C.

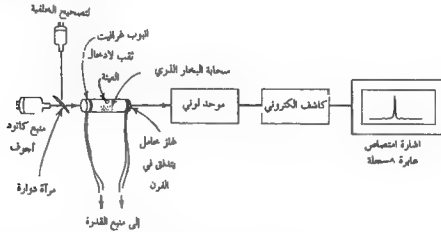
بحر مسار الضوء عبر المنزر (أو عبر الأنبوب)، وتسجل قمة امتصاص حادة بدلالة الزمن أثناء مرور السحابة الذرية عبر المسار الضوئي (الشكل 15 - 8). ويتعلق مقدار اللصق للتبخير مباشرة إما بارتفاع القمة للملاحظة أو بمساحتها. ويجري التسخين في وسط حامل (مثلاً غاز الأرغون)، وذلك لمنع أكسدة الغرافيت أو الكربون في درجات الحرارة العالية، وكذلك لمنع تشكيل أكاسيد للمعادن المثبتة.

ولعل إحدى أكثر الصعوبات المصادفة في طرق التلثير الكهروحرارية تكمن في أن التأثيرات المتبادلة بين العناصر هي أكثر وضوحاً منها في اللهب. ويمكن أحياناً التعويض عن التداخل باستخدام طريقة الإضافات المعيارية أسلوباً للتعويض، والتي يضاف فيها المحلول للمعيار إلى علول منفصل للعينة، فتكون زيادة الإشارة القيسية متناسبة مع التركيز المضاف، مع تشابه الحامل في كل من العينة والمحلل للمعيار (انظر أدناه).

ويتغير عادة كل من ارتفاع القمة وشكلها مع تغير تركيز الحامل. ولتقليل لتداخل الحامل وزيادة الدقة تعين مساحة القمة بالتكامل أو بالحساب بدلاً من قياس شفتها الأعظمية، مما يتطلب أجهزة أكثر تعقيداً.

وامتصاص الخلفية، في الطرق الكهروحرارية، وحتى في التحلل الحراري قبل خطوة التلثير، يقل فعله هنا أكثر منه في طرق اللهب، لا سيما في العينات الخفيفة والبيئية. ويتأتى هذا عن المواد العضوية للتحليلية أو الأملاح المتعلقة بعد تهجير المحلول.

توداد أهمية تصحيح الخلفية في
المطورات الكهروحرارية.



الشكل 15 - 8: التطوير الكهروحراري

تتراوح حدود الكشف، كما يوردها صناع للملترات الكهروحرارية، في المجال 10^{-10} - 10^{-12} غراماً أو أقل، ويحدد حد الكشف الرئيسي على حجم العينة. ويتعلق هذا بتركيب حامل العينة وتركيز العنصر القيس. يفترض أن حجم العينة التي تحلل من أجل عنصر ذي حد كشف 10^{-11} غراماً هو 10ml، عندئذ يكون حد كشف التركيز 0.01 ml 10^{-11} g أي 10^{-9} g/ml ، وهذا يساوي 1 نانوغرام/مل أو 1 جزء في المليون. لذلك تتوضح حساسية هذه التقنيات للعينات مهما كان حجم العينة صغيراً.

تعد الطرائق الكهرحرارية مكتملة لطرائق اللهب. فالطرائق الأخيرة أكثر ملائمة للحالات التي يكون فيها تركيز العنصر المقاس عالياً مع توفر حجم مناسب للقياس. وهي ذات تكرارية ممتازة وتدير التداخل فيها أمر سهل. أما التقنيات الكهرحرارية، من جهة أخرى، فتستخدم في التركيز الشديدة الانخفاض أو عندما يكون حجم العينة جرد ضئيل. ومن الممكن تحليل العينات الصلبة مباشرة دون الحاجة إلى إذابتها في محلول. ويحتاج تعيير واستعمال الطرائق الكهرحرارية إلى حرص بالغ، ولكنها تبقى واحدة من أكثر طرائق التحليل الكيميائي حساسية.

تعيين الزئبق دون لهب: *Flameless Mercury Determination*

يعين الزئبق بطريقة بالغة الحساسية بالتذير دون لهب في درجة حرارة الغرفة. ويجمع الزئبق، في هذه الطريقة، (مثلاً) في الهواء أو الماء أو العينات المهيئة في محلول برمنغنات البوتاسيوم. تؤكد البرمنغنات مركبات الزئبق العضوية مثل أكسيدات الزئبق العنصري وتعطي أيونات الزئبق. وعندما يجري التحليل يجري التخلص من البرمنغنات الزائدة بالهيدروكسيد أمين مع مرجع آخر هو SnCl_2 مثلاً، وذلك لإرجاع أيونات الزئبق إلى الزئبق الحر. ونظراً لارتفاع ضغط بخار الزئبق الحر في درجة حرارة الغرفة، يمكن حرف بخار الزئبق بقرقة غاز الآزوت خلال المحلول في أرنبله ونقله إلى أنبوب زجاجي (ذي نافذة من الكوارتز ممر أشعة UV) يواصف موازياً لمسار الضوء في مطياف الامتصاص الذري. يمتص بخار الزئبق خطوط الزئبق تماماً مثلما يفعل الزئبق الذري في اللهب. وتتمتع هذه الطريقة بكفاءة تذير عالية ومحدود كشف نموذجية تساوي بضع نانوغرامات، وإذا ما قورنت مع الطرق الكهرحرارية فلها قصب السبق لأن الطرق الأخيرة تؤدي إلى ضياع قسم من الزئبق بالتطاير أثناء دورات التحفيف والتفجيم قبل التذير. وينبغي، في هذه الطريقة، توخي الحرس وتحاشي وجود أبخرة للمذيب العضوي للمص للأشعة UV، لا سيما أن أغلبها يمتص بقوة عند خط الزئبق 253.7 nm المستعمل عادة في القياس.

15- 6 التعيير بطريقة المعيار الداخلي والإضافات المعيارية:

Internal Standard and Standard Addition Calibration

تغير الإشارة في تقنية الامتصاص الذري، مع الزمن بسبب تقلبات سرعة تدفق الغاز وسرعات الشرقي. وتحسن الدقة بتقنية "المعايير الداخلية". وكمثال على ذلك، يتضمن مقياس بسيط لطيف إصدار اللهب، مصمم لقياس كل من الصوديوم والبوتاسيوم أي أنهما في الأصل باستخدام أطوال موجة ثابتة وكاشفين منفصلين، يتضمن عادة قناة كاشف وقناة طول موجة ثابتة من أجل الليثيوم. يضاف تركيز محدد من الليثيوم إلى المحاليل للمعايير والعينات جميعاً. يقوم الجهاز بقراءة وتسجيل نسب الإشارات K/Li و Na/Li . وعندما تتفاوت سرعة الشرقي، مثلاً، تتأثر كل إشارة بالمقدار نفسه، وتقاس النسبة في تركيز معين من K أو Na أو ثابتة.

يُضَعف للمعيار الداخلي للتداخلات ذاتها التي تؤثر في العينة، فيُعدّل قِيَم نسبة العينة إلى المعيار الداخلي هذه للتداخلات.

ينبغي أن يكون عنصر المرجع الداخلي مشابهاً كيميائياً للعنصر المحلل، وأن لا يكون طولاً موجتهما شديدي الاختلاف. انظر المرجع 11 في نهاية الفصل لزيد من التفاصيل بشأن انتقاء المعيار الداخلي. وتصادف صعوبة ثانية في طرق قياس طيف اللهب تتفاقم بتحديد الإشارة (وأيضاً تزيدها) بتأثير حامل العينة، نتيجة ارتفاع اللزوجة أو بسبب التفاعلات الكيميائية مع العنصر المحلل. ويلجأ عادة إلى "التعير بالإضافات للمعايير" لمعالجة الأخطاء من هذا النوع أصغر. تقاس العينة بالطريقة الاعتيادية لإعطاء إشارة معينة. ويؤخذ جزء منفصل من العينة

ويضاف إليه مقدار معلوم من المحلول المعياري ويخضع لجميع إجراءات العملية التحليلية، وتسجل بالتالي إشارة جديدة. ثم يخضع المحلول المعياري بعدئذ لتعديل للحاصل الذي أجري على العينة، فتكون زيادة الإشارة عائدة إلى المحلول المعياري

في التصحيح بالإضافة للمعايرة
يحذف المحلول المعياري إلى العينة
والتالي يخضع لتأثير الحاصل ذاته
الذي تعرض له العينة.

المضاف، والإشارة الأصلية عائدة إلى العنصر المجهول. ومن الضروري إجراء تصحيحات الشاهد، وذلك بتطبيق التناسب البسيط ويفرض أن العمل يجري في الجزء الخطي من منحني التمييز ويستحسن إجراء إضافتين من المحلول المعياري لضمان الخطية.

مثال (15 - 14): تحلل عينة من المصل لتعيين البوتاسيوم بقياس طيف إصدار اللهب باستخدام طريقة الإضافات المعيارية. يضاف إلى حجمين من المصل كل منهما 0.50 مل مقدار 5.0 مل من الماء. ويضاف إلى أحدهما 10.0 ميكروليتر من محلول 0.050M KCl، فتكون إشارتا الإصدار بوحدة لا على التعيين هما 32.1 و 58.6. ما هو تركيز البوتاسيوم في المصل؟

الحل:

مقدار المعيار للضباب هو :

$$\text{ملي مول } 10^{-4} \times 5.0 = 0.050 \text{ M} \times 0.010 \text{ مل}$$

ويعطي هذا إشارة قدرها:

$$58.6 - 32.1 = 26.5 \text{ وحدة لا على التعيين}$$

فتكون ملي مولات البوتاسيوم في العينة:

$$\text{ملي مول } 10^{-4} \times \frac{32.1}{26.5} = 0.08 \times 10^{-4}$$

توجد هذه الكمية في 0.50 مل من المصل، فالتركيز إذن:

$$\frac{0.08 \times 10^{-4} \text{ ملي مول}}{0.50 \text{ مل مصل}} = 1.21 \times 10^{-3} \text{ ملي مول/مل من المصل}$$

ويتم في طريقة الإضافة للمعايرة إنشاء منحني تمييز مشابه لما هو معطى في الشكل 12 - 8، حيث يمثل المحور Y إشارة الإصدار أو الامتصاص الذري. وإذا كان حجم المحلول للمعياري لا يستهان به، تصحح الإشارات من أجل التمديد بالضرب بالعامل $(V + v/V)$ حيث تمثل V الحجم الابتدائي و v الحجم المضاف.

الأسئلة:

المبادئ:

- 1 - صف مبادئ قياس طيف الإصدار، ما هي التجهيزات اللازمة في هذه التقنية؟
- 2 - صف مبادئ قياس طيف إصدار اللهب ومطابقة الامتصاص الذري.
- 3 - قارن بين إصدار اللهب ومطابقة الامتصاص الذري فيما يتعلق بالتجهيزات والحساسية والتداخلات.
- 4 - لماذا يعد مصدر الخط الحاد لا غنى عنه في مطابقة الامتصاص الذري؟
- 5 - اشرح السبب الذي يجعل حساسية قياس طيف إصدار اللهب تقارب غالباً حساسية مطابقة الامتصاص الذري، بالرغم من أن الفلترات المثارة حرارياً في اللهب لا يزيد مقدارها عن كسر صغير من عدد الذرات الكلية.

6 - تتنبأ علاقة ماكسويل - بولتزمان بأن جزء النوات المتأثرة في اللهب شديد الاعتماد على كل من درجة الحرارة وطول الموجة، في حين يبقى جزء النوات في الحالة الأرضية عالياً في جميع الأحوال. ومع ذلك لا تظهر تقنيات إصدار اللهب ومطيافية الامتصاص الذري عملياً اختلافات ذات شأن من حيث اعتمادها على طول الموجة في تحليل كثير من العناصر وذلك من أجل الأطوال الموجية الأكبر من 300 nm تقريباً. لماذا ذلك؟

7 - اشرح السبب الذي يجعل طيف امتصاص النوات تظهر على شكل خطوط متقطعة لدى أطوال موجة محددة وليس على شكل عصابات عريضة كالتي تظهر بها الطيف الجزيئية.

8 - لماذا يبرز استخدام اللذيات العضوية الحساسة في طرق قياس طيف اللهب؟

9 - لماذا يبرز استخدام المنورات الكهحرارية الحساسة في مطيافية الامتصاص الذري؟

10 - اشرح السبب الذي يجعل عنصر المعيار الداخلي يمسّن الدقة في مطيافية الامتصاص الذري.

المعدات:

11 - اشرح آلية عمل مصباح الكاثود الأجوف.

12 - صف الحراق ذا المقصورة المسبق المزج والحراق الكلي الاستهلاك. قارن بينهما من حيث الكفاءة والحساسية.

13 - اشرح السبب الذي يجعل منبع الإشعاع في أجهزة الامتصاص الذري قابلاً للتعديل غالباً.

التداخلات:

14 - عين الرصاص في ماء البحر مطيافية الامتصاص الذري. وقد استخلص مركبه للتمخبط APCD (أموليوم بيروليدين كاربو دي ثيوات) في التيل أيزو بوتيل كيتون وشرق المذيب العضوي. كما عومل المحلول المعياري والشاهد بطريقة مماثلة وكان قياس الشاهد صفراً. جرت القياسات عند خط 283.3 nm. وأجري تمييز منفصل باستخدام القياس الفولطي بالتحريد الأنودي بين أن نتائج الامتصاص الذري أعلى من الواقع بـ 100%. وبفرض أن نتائج القياس الفولطي بالتحريد الأنودي صحيحة، ما هو سبب النتائج الخاطئة وكيف يمكن تجنبها في التحاليل اللاحقة؟

15 - لماذا يتحتم استخدام لمب أو كسيد الأزوتي - الأستيلين في بعض الأحيان في مطيافية الامتصاص الذري؟

16 - لماذا يضاف أحياناً تركيز مرتفع من ملح البوتاسيوم إلى كل من العينة والمحلول المعياري في طرائق امتصاص أو إصدار اللهب؟

17 - يلاحظ أن التداخلات الكيميائية أكثر انتشاراً في اللهب فالباردة، كالمب هواء - بروبان، ولكن استعمال هذا النوع من اللهب مفضل في تعيين للمعادن القلوية. علل ذلك.

18 - لاحظ علل أن إشارة إصدار اللهب لمحلول 1.0 جزء في المليون من الصوديوم (ppm) تساوي 110، بينما يعطي المحلول ذاته اختري على 20 جزء في المليون من البوتاسيوم قراءة 125. وقد تبين أن محلول 20 جزء في المليون من البوتاسيوم لا يبدى أي قراءة شاهدة. لفسر هذه النتائج.

مسابقات:

الحساسية:

19 - يعطي محلول من الرصاص تركيزه 12 جزء في المليون إشارة امتصاص ذري تساوي 8.0% امتصاص. ما هي حساسية الامتصاص الذري؟

20 - تبلغ حساسية الامتصاص الذري للفضة 0.050 جزء في المليون في شروط محددة. ما هي قيمة الامتصاص المتوقع محلول من 70.0 جزء في المليون في الشروط ذاتها؟

توزع بوتزمات:

21 - يصنف انتقال خط الكاديوم 228.8 nm بأنه انتقال $s^2 - ^1S_0$. احسب النسبة N_{H_2O}/N_{H_2O} في هب الهواء - الأميتلين. ما هي النسبة المئوية للفترات الممتدة؟ تعطى سرعة الضوء بالمقدار 3.0×10^{10} سم/ثا. ويساوي ثابت بلانك 6.62×10^{-27} ارغ-ثا وثابت بوتزمات 1.380×10^{-16} ارغ-ك⁻¹.

الحسابات الكمية:

22 - لتعيين الكالسيوم بمطيفية الامتصاص الذري، يحضر محلول ولد من الكالسيوم بإذابة 1.834 غ من $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ في الماء ثم التمديد إلى 1 لتر. يمدد هذا المحلول بعددًا بالنسبة 1:20. تحضر محاليل معيارية من المحلول الأخير بالتمديد وفق النسب التالية: 1:20 و 1:10 و 1:5. وتمدد العينة بالنسبة 1:25. يضاف كلور السورنسيوم إلى المحاليل جميعها قبل التمديد لإعطاء 1٪ (وزن/حجم) تفادي تتداخل الفسفات. يحضر محلول شاهد ليعطي 1٪ من $SrCl_2$. وقد كانت القراءات كما ظهرت على صفحة المسجل كالتالي:

الشاهد 1.5 سم، المحاليل المعيارية 10.6 و 20.1 و 38.5، العينة 29.8 سم. احسب تركيز الكالسيوم في العينة مقداراً بالجزء في المليون.

23 - يعين الليثيوم في مصبل دم مريض مصاب باكتئاب جنوني بعد معالجته بكاربونات الليثيوم بمطيفية إصدار الذهب، باستخدام أسلوب الإضافات للمعايرة. يمدد مقدار 100 ميكروليتر من المصل إلى 1 مل فيعطي إشارة إصدار قدرها 6.7 سم على صفحة المسجل. ويعطي محلول آخر مماثل مضافاً إليه 10ml من محلول LINO تركيزه 0.010M إشارة قدرها 14.8 سم. فإذا كانت العلاقة خطية بين إشارة الإصدار وتركيز الليثيوم، فاحسب تركيز الليثيوم في المصل مقداراً بالجزء في المليون.

24 - يعين الكلور في الماء بشكل غير مباشر بمطيفية الامتصاص الذري وذلك بوسيلة على شكل $AgCl$ بمقدار زائد ومعلوم من $AgNO_3$ ، ثم الفرض وقياس تركيز الفضة الباقى في الرشاحة. يؤخذ مقدار 10.0 مل من كل من العينة ومن محلول معياري يحتوي على 100 ppm من الكلور، كل في أرلينة منفصلة. يضاف مقدار 25 مبلتر من محلول نترات الفضة إلى كل منهما تدريجياً ويترك فترة لتشكيل الراسب ثم يفلان جزئياً إلى أنابيب تنفيل جافة ويفلان. يشرق كل من الراشحتين لقياس الفضة فيهما بالامتصاص الذري. يعامل الشاهد بطريقة مماثلة، بعد أن يستبدل فيه 10 مل من الماء المقطر بالعينة. فإذا علمت أن الإشارات التالية سجلت لكل من المحاليل السابقة:

الشاهد: 12.8 سم ، المعيار: 8.7 سم ، العينة: 8.8 سم ، فما هو تركيز الكلور في العينة المائية؟

SOLVENT EXTRACTION

الاستخلاص بالمذيب

الاستخلاص بالمذيب هو في مضمونه توزيع مذاب بين طورين سائلين غير مخترجين. وتكمن الفائدة الكبيرة لهذه التقنية في الفصل السريع و"التنظيف" لكل من المواد العضوية واللاعضوية على حد سواء. نتناول في هذا الفصل بالتفصيل توزيع المواد بين طورين وكيفية استغلال ذلك في طرائق الفصل التحليلية. ونورد وصفاً لاستخلاص أيونات المعادن بالمذيبات العضوية، وننتهي بذكر عمليات الفصل المتعددة في حالات الفصل الصعبة، بما فيها التوزيع للمعكس للتيار counter current، وتفيد التقنية الأخيرة، التي تتضمن عمليات فصل متعددة الخطوات ومتاليها، كمقدمة للعمليات الكروماتوغرافية التي تقدم وصفاً لها في الفصل القادم.

16 - 1 معامل التوزيع: The Distribution Coefficient

يتوزع مذاب S بين طورين (بعد الرج وانفصال الطورين)، وتكون نسبة تركيزي المذاب في الطورين، ضمن حدود معينة، ثابتة ولساوي:

$$K_D = \frac{[S]_1}{[S]_2} \quad (16-1)$$

حيث K_D هو "معامل التوزيع"، ويمثل الدليلان للمذيب 1 (مذيب عضوي مثلاً) والمذيب 2 (الماء مثلاً). فإذا كان معامل التوزيع كبيراً فسوف يكون التوزيع الأكبر للمذاب في الطور 1.



الشكل 16-1 قمع فصل

إن الأداة المستخدمة في استخلاص المذيب هي "قمع الفصل" الذي يوضحه الشكل 16-1.

ويجري في أغلب الحالات استخلاص اللباب من علول مائي إلى مذيب عضوي غير ممتزج مع الماء. فيعد رج المزيج في قمع الفصل إلى ما يقرب من دقيقة، يترك الطوران لينفصلا، ثم تـسحب الطبقة السفلى (المذيب الأكثر كثافة) لإنهاء الفصل.

يتأين العديد من المواد جزئياً في الطبقة المائية كأنها حموض ضعيفة، فيدخل بذلك تأثير الـ pH في عملية الفصل. لتأخذ كمثال استخلاص حمض البنزويك من محلوله المائي. وحمض البنزويك (HBz) في الماء حمض ضعيف، يعطى ثابت تأينه K_a بالمعادلة (8 - 4)، ويعطى معامل توزيعه بالمعادلة:

$$K_D = \frac{[HBz]_a}{[HBz]_a} \quad (2 - 16)$$

توزع المركبات العضوية المعدلة
بين الماء والمذيبات العضوية
حسب القاعدة التالية يليب
شبهه.

حيث تمثل a المذيب الإيثري و a تمثل للمذيب المائي. ولكن جزءاً من حمض البنزويك في الماء يكون موجوداً بالشكل Bz^- بحسب كبر K_a و pH الطبقة المائية، مما يجعل الفصل الكامل صعب التحقيق.

16 - 2 نمية للتوزيع: The Distribution Ratio

لعل من الأجدى أن نصف عملية الفصل بدلالة حد آخر أقرب إلى الفهم، هو نسبة التوزيع، التي تساوي النسبة بين تراكيز جميع أنواع اللباب في كل طور. وهي، في حالة المثال أعلاه:

$$D = \frac{[HBz]_a}{[HBz]_a + [Bz^-]_a} \quad (3 - 16)$$

ومن الممكن بسهولة، اشتقاق العلاقة بين D و K_D من التوزعات المعنية. يعطى ثابت الحموضة K_a لتأين الحمض في الطور المائي بالعلاقة:

$$K_a = \frac{[H^+]_a [Bz^-]_a}{[HBz]_a} \quad (4 - 16)$$

وبالتالي:

$$[Bz^-]_a = \frac{K_a [HBz]_a}{[H^+]_a} \quad (5 - 16)$$

ومن المعادلة (16 - 2):

$$[HBz]_a = K_D [HBz]_a \quad (6 - 16)$$

بتعويض للمعادلتين 16 - 5 و 16 - 6 في المعادلة 16 - 3 ينتج:

$$D = \frac{K_D [HBz]_a}{[HBz]_a + K_a [HBz]_a / [H^+]_a} \quad (7 - 16)$$

$$D = \frac{K_D}{1 + K_a / [H^+]_a} \quad (8 - 16)$$

يستدل من هذه المعادلة أنه عندما يكون $K_D \ll [H^+]_0$ فإن D تساوي تقريباً K_D ، وإذا كان K_D كبيراً فسوف يستخلص حمض البنزويك في طبقة الإيثر، وتكون D أعظمية في هذه الشروط. أما إذا كان $K_D \gg [H^+]_0$ ، فسوف تنتهي D إلى $K_D [H^+]_0 / K_a$ التي تكون صغيرة ويبقى حمض البنزويك في الطبقة المائية.

وبعني هذا أن حمض البنزويك في المحلول القلوي، حيث يكون موبناً، لا يمكن استخلاصه، بينما يكون في الوسط الحمضي غير موبن إلى حد بعيد. وتوصل إلى الاستنتاجات نفسها من معادلة التوازنات الكيميائية.

ترتفع المعادلة 16 - 8، مثلها مثل المعادلة 16 - 1، أن وكفاية الاستخلاص مستقلة عن التركيز الابتدائي للمذاب. ومثل هذه الحقيقة إحدى مزايا طريقة الاستخلاص، فهي قابلة للتطبيق على المستويين الأثر (مثلاً المركبات المشعة) والماكروي على حد سواء، شريطة أن لا تتجاوز قيمة ذوبان المذاب في أحد الطورين وأن يتحقق غياب التفاعلات الجانبية، مثل تدمر (dimerization) للمذاب المستخلص.

وبالطبع تتغير كفاية الاستخلاص (D) عند تغير تركيز أيون الهيدروجين. ففي المثال هنا يزداد تركيز أيون الهيدروجين بازدياد تركيز حمض البنزويك ما لم يضاف محلول موب من حمض - أساس، للحفاظ على تركيز ثابت من أيون الهيدروجين (انظر الفصل 8 بشأن نقاش المحاليل الموقية).

أهملاً، في الواقع، لدى اشتقاق المعادلة 16 - 8، أن نضمن صورة الكسر في المعادلة 16 - 3، حداً يمثل جزء حمض البنزويك للتدري في الطور العضوي. ومثل التمرة للازدياد بازدياد التركيز، وبموجب مبدأ لوشاتولي، يؤدي هذا الأمر إلى إزاحة التوازن باتجاه الطور العضوي مع إزدياد التركيز. لذلك في حالات كهله، تزداد كفاية الاستخلاص في الراكيز العالية. ويعرض الممرين 10 في نهاية الفصل، كمثال، لاشتقاق معادلة أكثر دقة واكتمالاً.

16 - 3 النسبة المئوية للمستخلصة The Percent Extracted

إن نسبة التوزع، D ، ثابتة ومستقلة عن النسبة الحجمية. على أن جزء المذاب المستخلص يعتمد على نسبة حجمي المذيبين. فإذا كان حجم المذيب العضوي المستعمل في الاستخلاص كبيراً، فسوف ي ذلك إلى انحلال مزيد من المذاب في هذه الطبقة للحفاظ على نسبة التركيز ثابتة وتحقيق نسبة التوزع.

ويساوي كسر المذاب المستخلص عدد مبلي مولات المذاب في الطبقة العضوية مقسوماً على عدد مبلي مولات المذاب الكلية. وتحسب المبلي مولات من جملو التركيز المولي الحجمي في المبلي ليونات. وهكذا تساوي نسبة المذاب المستخلص المثوية:

$$\%E = \frac{[S]_0 V_0}{[S]_0 V_0 + [S]_a V_a} \times 100\% \quad (16 - 9)$$

حيث V_0 و V_a هما حجمي الطورين العضوي والمائي على التوالي. ويمكن من هذه المعادلة تبيان أن العلاقة بين النسبة المثوية للاستخلاص ونسبة التوزع هي:

$$\%E = \frac{100D}{D + (V_a / V_0)} \quad (16 - 10)$$

وإذا كان $V_E = V_O$ عندئذ:

$$\% E = \frac{100 D}{D + 1}$$

(18 - 11)

ويمكن في حالة المحجمين المتساويين، اعتبار استخلاص المذاب شبه معلوم إذا كانت D أصغر من 0.001. كما يمكن

اعتبار المذاب مستخلصاً بشكل كامل إذا كانت D أكبر من 1000. ولا تتغير نسبة الاستخلاص المثوبة بأكثر من 99.9% إلى 99.9% عندما تزداد D من 200 إلى 1000. **يكون الاستخلاص كاملاً (99.9%) عندما D تساوي 1000.**

مثال (18 - 1): برج مقدار عشرين ميلي لير من محلول مائي من حمض البوتريك تركيزه 0.1M مع 10 مل من الإثير. يتبين، بعد انفصال الطليقات، بالمعايرة أن مقدار 0.5 ميلي مول من الحمض بقيت في الحالة المائية. ما هي نسبة التوزيع، وما هي نسبة الاستخلاص المثوبة.

الحل:

بما أننا بدأنا بـ 2.0 ميلي مول من حمض البوتريك فقد استخلص مقدار 1.5 ميلي مول. فيكون التركيز في طبقة الإثير 1.5 ميلي مول/10 مل = 0.15M. أما التركيز في الطبقة المائية فيساوي 0.5 ميلي مول/20 مل = 0.025M إذن:

$$D = \frac{0.15}{0.025} = 6.0$$

وبما أن المقدار المستخلص يساوي 1.5 ميلي مول، فتكون النسبة المثوبة المستخلصة $100 \times (1.5/2.0) = 75\%$ ، أو:

$$\% E = \frac{100 \times 6.0}{6.0 + (20 / 10)} = 75\%$$

تظهر المعادلة 18 - 10 أن بالإمكان زيادة الكسر للمستخلص بإتقاص النسبة V_E / V_O ، وذلك بزيادة حجم الطور العضوي مثلاً. على أن الطريقة الأمثل في زيادة مقدار المذيب المستخلص، باستعمال الحجم ذاته من المذيب العضوي، تكمن في إجراء سلسلة من الاستخلاصات المتعاقبة بكميات من محجم أصغر من المذيب العضوي. مثلاً عندما D تساوي 10 و $V_E / V_O = 1$ تساوي 1، تكون النسبة المستخلصة حوالي 91%. ويؤدي إتقاص النسبة الحجمية إلى 0.5 (بمضاعفة الحجم V_O) إلى زيادة % إلى 95%. ولكن إجراء استخلاصين متتاليين بنسبة $V_E / V_O = 1$ يعطي محصلة استخلاص قدرها 99%. انظر المقطع التالي لمزيد من التفصيل بشأن عمليات الاستخلاص المتعددة.

16 - 4 استخلاص المعادن بالمذيب: Solvent Extraction of Metals

لعل من أهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيب تلك المستعملة في فصل كاتيونات المعادن. ويمكن تحقيق هذا الفصل بطرق عدة. فقد لاحظت أعلاه أن الجزيئات العضوية غير المشحونة مائلة للذوبان في الطبقة العضوية بينما تتحلل الأيونات المشحونة من الجزيئات المائية في الطبقة المائية القطبية، كل ذلك في اتساع مع القاعدة التي تقول إن الشبيه يذيب شبيهه. فأيونات المعادن لا تميل للذوبان في الطبقة العضوية بشكل عسوس. وحتى تصبح هذه الأيونات ذوابة لا بد من تعديل شحنها، وأن يضاف إليها ما يجعلها شبه عضوية. وهناك طريقتان رئيسيتان لتحقيق ذلك.

استخلاص أيون معدن مذيب عضوي، لا بد من تعديل شحنته وربطه مع كاتيون عضوي.

معقدات ترابط الأيون: Ion - Association Complexes

تعتمد الطريقة الأولى على إدخال أيون المعدن في جزيء حسيب يرتبط مع أيون آخر ذي شحنة معاكسة لتشكيل زوجي الأيون ion pair، أو أن يرتبط أيون المعدن بأيون آخر ضخم للقاس (شبيه بالمعضوي). فمن المعروف جيداً أنه يمكن استخلاص الحديد (III) بشكل كامل من وسط حمض كلور الماء إلى ثاني إيثيل إثير. والآلية ليست مفهومة تماماً، غير أن هناك ما يدل على أن معقد الحديد الكلوري يرتبط تساندياً *coordinately* مع ذرة الأوكسجين في المذيب (يقوم المذيب بإزاحة ماء التساند)، ثم يرتبط هذا الأيون بجزيء مذيب يرتبط تساندياً مع بروتون:



وبالمثل، يستخلص أيون اليورانيل UO_2^{2+} من محلول نواته المائي إلى الأيزو بروتانول مرتبطاً مع أيونين اثنين من النترات $(\text{NO}_3^-)_2$ ، مع احتمال أن يكون اليورانيم مستخدماً *solvated* بالمذيب بملءه مشبيهاً بالمذيب. كذلك يشكل أيون البرمنغات زوجي أيون مع أيون تترافنيل أرسينوم $[\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+, \text{MnO}_4^-]$ الذي يجعله شبيهاً بالمعضوي ليستخلص بكلور الميثيلين. وهناك العديد من الأمثلة الأخرى من الاستخلاص برابط الأيون.

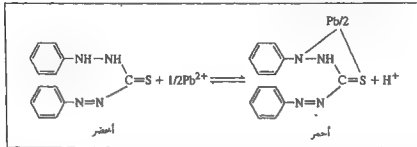
ممعقدات المعادن: Metal Chelates

إن أكثر طرق استخلاص المعادن استعمالاً هي الطرق التي تقوم على تشكيل جزيء ممعطبل مع عامل عضوي غلي.

وكما ذكرنا في الفصل 8، فإن العامل المخلبي هو مركب يحتوي على مجموعتي تعقيد أو أكثر. وتشكل أغلب هذه العوامل مركبات ممعطلية ملونة مع أيونات المعادن، وتشكل أساس طرق القياس الطيفي لتعيين المعادن. وتسم هذه الممعطليات بأنها غالباً ما تكون غير ذوابة ولذلك ترسب. غير أنها تكون ذوابة في اللذيات العضوية مثلاً بالكلوروفورم ورباعي كلور الكربون وكلور الميثيلين. والكثير من عوامل الترسيب العضوية اللينة في الفصل 8 تستعمل كعوامل استخلاص.

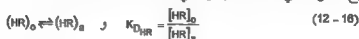
عملية الاستخلاص: The Extraction Process

نظراً لأن أغلب العوامل المخلبية هي حموض ضعيفة لذلك تتأين في الماء، وهي تشكل المركب الممعطبل باستبدال أيون المعدن ببروتونها القابل للتأين، وتعمل شحنة أيون المعدن بشحنة للمركب العضوي. ونسوق على ذلك مثال للعقد بين أيون الرصاص وثاني خيل ثيوكاربازون (دي نيزون):



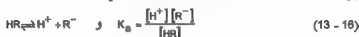
* يجمع استعمال هذه اللذيات في عمليات الاستخلاص. وينبغي توخي الحرس في التعامل معها بسبب طبيعتها السمية. إذ لا ينبغي استعمالها، ويتصح باستعمال "كلور الميثيلين" دون غيره لسميته للمخاطفة. أما الكلوروفورم فسميته تعادل عشر سمية رابع كلور الكربون.

وتتجز العملية بإضافة العامل المعجلي إلى الطور العضوي. ويمكن النظر إلى عملية الاستخلاص على أنها مؤلفة من أربع خطوات توازنية لكل منها ثابت توازنها الخاص بها. يوضح الشكل 16 - 2 هذه الخطى الأربعة. ففي الخطوة الأولى يتوزع العامل المعجلي HR بين الطورين المائي والمعضوي:

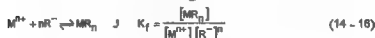


الشكل 16 - 2 التوازنات المتضمنة في استخلاص ممتعلبات المعدن بالمذيب

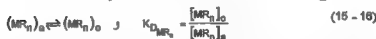
وفي الخطوة الثانية يتأين الكاشف reagent في الطور المائي:



وفي الخطوة الثالثة يتمتعبل أيون المعدن مع أنيون الكاشف لتشكيل جزيء معقل:



وأخيراً يتوزع المركب للمتعبل بين الطورين المعسوي والمائي:



حيث $K_{D_{HR}}$ و $K_{D_{MR_n}}$ هما ثابتا توزع الكاشف والمركب للمتعبل على التوالي، و K_a هو ثابت تأين الكاشف، و K_f هو ثابت تشكيل المركب للمتعبل. ونفرض أن معظم الجزء للمتعبل من المعدن يتوزع في الطور المعسوي، وأن أيون المعدن لا يتحلل في الطور المائي، وأن المركب للمتعبل غير متفكك في المذيب المعسوي اللاقطي، يمكن كتابة نسبة التوزع كما يلي:

$$D = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]_a} \quad (16 - 16)$$

وتعويض التركيز التوازني للملزمة من المعادلات 16 - 12 حتى 16 - 16 في المعادلة 16 - 16 (كما يشبه الإجراء المستخدم في اشتقاق المعادلة 18 - 8 أعلاه)، لتضمن ثوابت التوازن الأربعة، نحصل على المعادلة التالية:

$$D = \frac{K_{D_{MRn}} K_f K_a^n}{K_{D_{HR}} K_a^n} \cdot \frac{[HR]_o^n}{[H^+]_a^n} = K \cdot \frac{[HR]_o^n}{[H^+]_a^n} \quad (17 - 16)$$

وبين لنا من تفحص حدود المعادلة 18 - 17، أن نسبة التوزع مستقلة عن تركيز المذيب (أيون المعدن)، في هذه الحالة، شريطة أن لا يبري تجاوز قيمة ذوبان المركب المتصلب مع المعدن في الطبقة العضوية. ولا يؤثر في كفاءة الاستخلاص سوى تغير تركيز الكاشف أو تغير الـ pH. وتؤدي زيادة بمقدار عشرة أضعاف في تركيز الكاشف إلى زيادة كفاءة الاستخلاص بنات المقلد الذي يحصل عليه بزيادة الـ pH بمقدار وحدة واحدة (يقابل ذلك تناقص قدره عشرة أضعاف في تركيز أيون الهيدروجين). وتزداد كل من هذه التأثيرات مع ازدياد قيمة n . ويمكن، باستعمال تركيز عال من الكاشف، إجراء الاستخلاص في المذيب الأكثر حموضة.

وإذا دالة الاستخلاص بالقياس $[H^+]$ أو زيادة $[HR]$.

وتزداد كفاءة الاستخلاص أيضاً بزيادة ثبات المركب المتصلب (K_f أكبر)، ويعد هذا المبدأ أساسياً في فصل العديد من المعادن. ويتحسن الاستخلاص باستعمال كرواشف حمضية (K_a كبيرة)، وهي عادة ذوابة نسبياً في الماء ($K_{D_{HR}}$ صغير). (ازدياد سهولة التخلي عن البروتونات يعني أيضاً سهولة التخلي عن أيونات المعادن)، وبغني اعتبار تأثير كل من K_f و K_a معاً لسلسلة من الكواشف المحلية المختلفة.

لا تمتد طبيعة المذيب العضوي عاملاً ذا شأن في نجاح كثير من عمليات الاستخلاص. وهكذا فإن القول الفصل في اختيار التولوين أو كلور الثيلين كمذيب عضوي مثلاً، يتحدد بالحاجة إلى أن يكون المذيب إما أكثر كثافة (CH_2Cl_2) أو أقل كثافة (التولوين) من الماء. وقد يؤثر المذيب، في حالة المعادن المتعددة التكافؤ ($n > 1$)، في نسبة التوزع. وهذا ناجم عن أنه يؤثر في معاملات توزع كل من الكاشف والمركب المحلي، أي أن ذوبانها يتغير بتغير المذيب. ويكون التنصير النسبي لكلا الذوبانين عادة نفسه، ولكن نظراً لأن $K_{D_{MR}}$ يرفع إلى قوة n ، فإن المذيب الذي يذيب الكاشف بقدر أكبر يعطي قيمة D أدنى. فمثلاً يكون الذي ثيازون ومركباته المتعلبة أكثر انحلالاً في الكلوروفورم منها في رابع كلور الكربون، وبالتالي يحتاج الاستخلاص بالمذيب الأول إلى pH أعلى من للمذيب الثاني.

كفاءة فصل متصليات المعادن: The Separation Efficiency of Metal Chelates

يمكن التنبؤ بكفاءة فصل زوجين من المعادن في pH معين وتركيز معلوم للكاشف بالعودة إلى المعادلة 16 - 17. ويساوي عامل الفصل β النسبة بين نسبتي التوزع لمركبي المعدن للتمتعيلين للتشكيلين مع الكاشف نفسه. وبما أن K_f و $K_{D_{MR}}$ فقط هما اللذان سيتغيران بتغير المعدن لذا يكون:

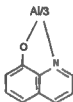
$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_f(1) K_{D_{MR}(1)}}{K_f(2) K_{D_{MR}(2)}} \quad (18 - 18)$$

وهكذا يتبدى بوضوح أن كفاءة الفصل تعتمد على نسبة كل من ثابتي تشكل وذوبان المركبين المتصلبين.

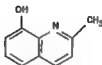
وقد تبين أن ثبات عدد محدود من معقدات المعادن الثنائية التكافؤ، مع تساوي الشروط الأخرى، مستقل إلى درجة كبيرة عن طبيعة الكواشف المعقدة، نورد هنا فيما يلي مرتبة وفق تناقص ثباتها:



وقد يتغير ترتيب الاستخلاص عن التالي السابق نتيجة للفروقات في ذوبان المركبات المتعقدة. كما أن للإعانة الفراغية (التي تعيق فيها زمرة وظيفية على جزيء الكاشف تفاعل هذه الأخيرة مع أيون معدن ما) دورها في التأثير على تخصصية الاستخلاص. مثلاً يشكل 8 - هيدروكسي كينولين (أو كسين) مركباً متعقداً مع كثير من المعادن، من ضمنها الألومنيوم:



أما مشتق الأوكسين 2 - مثيل - 8 - هيدروكسي كينولين:



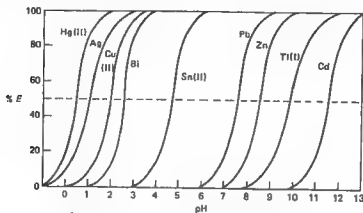
فلا يشكل معقداً مع الألومنيوم لأن زمرة للنيل للمضافة لا تفسح المجال لتجمهر ثلاثة جزيئات حول هذا الأيون الصغير.

وهناك طريقة أعمّ لزيادة انتقائية الاستخلاص تعتمد على إضافة العوامل المساعدة masking agents. وهذه المركبات معقدة تشكل معقدات مشحونة تتماز ببات أكثر مع بعض المعادن. ومن هذه العوامل المساعدة الشائعة الاستعمال كل من الـ EDTA (انظر الفصل 8) وأيون السيانيد. فمع أن Cu^{+2} يشكل معقدًا أكثر ثباتاً مع الأوكسين من VO_2^{+2} ، فإن بالإمكان استخلاص الفاناديوم بوجود النحاس إضافة الـ EDTA، الذي يشكل مع النحاس معقدًا $(Cu-EDTA)^{2-}$ يفوق في ثباته معقد الأوكسين.

تشكل العوامل المساعدة معقدات مشحونة مع المعادن المتداخلة وتفتح استخلاصها.

يمكن التحكم عادة بانتقائية الاستخلاص بالتعديل للناسب لـ pH. يوضح الشكل 16 - 3 تأثير الـ pH على النسبة الحوية المستخلصة من أجل سلسلة من المعادن باستخدام الذي يميزون المعروف أنه عامل معقد ذو فائدة جلية. يتبين لنا أنه بالإمكان فصل الزئبق (II) عن جميع المعادن الأخرى، باستثناء الفضة والنحاس، وذلك بالاستخلاص في $pH = 1$. وبالعكس من الممكن في $pH = 10$ ، استخلاص جميع المعادن وفصلها عن الكاديوم. يمكن إجراء فصل إضافي بواسطة تقنية الاستخلاص الرجعي، ولندرس كمثال مزيجاً من الزئبق والجزموت والتصدير والرصاص والكاديوم، ينبغي أن تفصل القصدير عن العناصر الأخرى. تستخلص العناصر الثلاثة الأولى في $pH = 6$ وتفصل عن المنصرين الآخرين. ويمكن بعد

الانتهاء من الاستخلاص إجراء استخلاص رجعي على القصدير بنقله إلى الطور المائي في $pH = 3.5$ ، ويتخلف الزئبق ومعظم البزموت في الطور العضوي. وينبغي أن لا ننسى أن مواضع المنحنيات في الشكل 16 - 3 تعتمد على تركيز الذي يُوزن إلى حد كبير.



الشكل 16 - 3 منحنيات استخلاص كمية لأيونات المعادن في رابع كلور الكربون

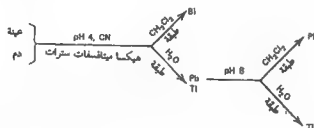
16 - 5 الفصل التحليلي: Analytical Separations

لعل أهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيب استعماله في تعيين المعادن بالقياس الطيفي في المنطقة المرئية من الطيف. فكمبر من الكواشف العضوية تشكل مركبات متمخلبة ملونة مع المعادن، ولكن أغلب هذه المعقدات لا يذوب في الماء ولكنها تذوب في اللدنيات العضوية، مما يسهل استخلاصها. ونظراً لأن الكاشف المخلبي نفسه يكون ملوئاً، فلا غرابة أن يتداخل طيف امتصاصه مع طيف مركب المعدن للمتمخلب، لذلك من الضروري إجراء تصحيح المشاهد أو غسل الكاشف من الطور العضوي. وهنا أيضاً يمكن تعديل انتقائية التكوين بالعوامل التي سلف نقاشها.

يشجع استعمال الاستخلاص بالمذيب في تحاليل الدواء. ولزيد من التفصيل يوصى بالرجوع إلى المرجع 6 الوارد في نهاية هذا الفصل وكذلك في الفصل 17.

تركز مادة العينة بسهولة باستعمال حجم صغير من المذيب العضوي. وتتميز الحساسية عندما يتعين تركيز المادة المجهولة وهي في الطور العضوي (مثلاً بالقياس الطيفي أو الامتصاص اللوني).

ونسوق كمثال على استعمال طريقة الاستخلاص بالمذيب في المختبر السريري، فصل وتعيين الرصاص في الدم. فيجد تخريب المادة العضوية (انظر الفصل 22) يُشكّل مركب الرصاص المتمخلب مع الذي يُوزن ثم يُستخلص هذا المتمخلب في pH ما بين 8 - 10 بـ كلور الفلئين ويمن بعدئذ بالقياس الطيفي.



الشكل 16 - 4 الاستخلاص الانتقائي بالمذيب للرصاص من الدم بـ كلور الفلئين باستخدام كاشف الذي يُوزن

ينبغي توخي الحذر في هذه الطريقة لتحقيق الانتقائية المطلوبة. إذ يمكن التخلص من كثير من التداخلات الرئيسية بالاستخدام العلائقي للعوامل الخارجية مع التعديل المناسب لـ pH قبل مباشرة استخلاص معقد الرصاص بالمذيب. يلخص الشكل 16 - 4 إحدى الخطط بهذا الشأن.

نرى بالعودة مرة أخرى إلى الشكل 16 - 3، أن الاستخلاص لدى $pH = 8$ يؤدي إلى استخلاص كل من Hg و Ag و Cu و Bi و Sn(II)، وبدرجة أقل كل من Zn و Pb (لا يستخلص الرصاص كميًا عند هذه القيمة من الـ pH، ولكن هذا ليس مشكلة طالما أن المخاليل للمعايرة تعامل بالمثل كالمعينة). أما Hg و Ag و Sn فلا يحتل وجودها في الدم، على العكس من Cu و Zn، كما سنرى أن Bi يشابه كيميائيًا مع Pb وقد يظهر غطًا بأنه رصاص. تعتمد درجة تداخل المصادر الأخرى على مدى تداخل طيوف امتصاص مركباتها للتخليل مع السدي يُنجزون مع طيف امتصاص الرصاص - الذي يُنجزون. وبإضافة عامل حاجب، كالسيانيد مثلاً، تتفقد مجموعة معادن التوتياء (Zn و Cd و Hg) مع Cu

وتنجو من الاستخلاص. ويمكن التخلص من Bi بإخضاعه للاستخلاص المسبق لدى $pH = 4$. كذلك تضاد السموات لتفقد Fe ومنع ترسبه على شكل هيدروكسيد، وتضاد هيكساميثانفسفات لمنع ترسب فسفات الكالسيوم لدى الـ pH القلوية السائلة.

من الضروري أن يبقى Ti دون استخلاص لتشابهه في السلوك السمي مع الرصاص. ويحتاج ذلك إلى تحكم دقيق في الـ pH ($pH = 8$). تجري عمليات الاستخلاص عادة في $pH = 10$ حيث لا يحتاج الاستخلاص الكفاءة للرصاص إلى تحكم دقيق في الـ pH. ويمكن في هذه الحالة إجراء استخلاص راجع لـ Ti في $pH = 8$ ، ويقتصر ذلك على الحالات التي تعطي اختصاراً موجهاً عند $pH = 10$ فالرصاص يبقى في الطبقة المضوية، أما Ti فينتزع في الطبقة المائية.

إن معظم المعادن الواردة في الجدول 5 - 2 في الفصل 6 قابلة للاستخلاص بكلور الميثيلين أو المذيبات المضوية الأخرى باستعمال الكواشف المائية في الجدول.

16 - 6 الاستخلاص المتعدد الدفعات: Multiple Batch Extraction

قد يكون المرغوب في بعض الحالات تحقيق فصل كامل للملبدات وذلك عندما لا تحقق الفصل الكمي بخطوة واحدة. وقد سلف وذكرنا أن من الممكن زيادة النسبة المئوية للمستخلصة بزيادة الحجم. ومع ذلك يبقى أفضل أسلوب لتحقيق الاستخلاص بكفاءة عالية إجراء استخلاص متعدد باستعمال الحجم ذاته من المذيب ولكن على دفعات صغيرة متعاقبة. ومن المفيد عند إجراء الحسابات في حالة الاستخلاص المتعدد أن نعين كسر العينة الباقية دون استخلاص بعد عدد معين من عمليات الاستخلاص. يجري ذلك بسهولة ويسر من المعادلة 16 - 10، مع ملاحظة أننا نحصل على الكسر المستخلص $(D + (D + V_B / V_0))$ بقسمة هذه المعادلة على 100. ويعطي طرح هذا الكسر من 1 الكسر F الباقية دون استخلاص:

$$F = 1 - \frac{D}{D + (V_B / V_0)} \quad (19 - 18)$$

وتعطي هذه المعادلة بعد إعادة ترتيبها:

$$F = \frac{V_B}{DV_0 + V_B} \quad (20 - 18)$$

يمكن أن يكون V_o و V_g أي طورين غير مترجمين، ولكنهما عادة الطوران المائي والعنصري على التوالي، وقد جعلنا V_g يمثل الحجم العنصري على المقنار الابتدائي من اللذاب. ويعطي ضرب هذا الكسر بـ W_g ، المقدار الابتدائي للمذاب (بالغرامات أو المولات) أو تركيزه في الطور المائي الابتدائي، المقدار أو التركيز W المتبقي في الطور بعد إجراء استخلاص واحد:

$$W = W_g \left(\frac{V_g}{DV_o + V_g} \right) \quad (21 - 16)$$

أما بعد إجراء n خطوة استخلاص منفصلة بحجم متساوية من V_o ، عندئذٍ تضرب W_g بـ F عدداً من المرات يساوي n :

$$W = W_g \left(\frac{V_g}{DV_o + V_g} \right)^n \quad (22 - 16)$$

مثال (2 - 16): يجري 100 مل من محلول مائي على 1 غرام من اللذاب. احسب المقدار المتبقي في الطور المائي بعد (أ) استخلاص واحد بـ 90 مل من مذيب عضوي والكواشف للناسبة (ب) استخلاص واحد بـ 30 مل من اللذاب السابق (ج) ثلاثة استخلاصات متتالية بـ 30 مل من اللذاب لكل منها، بفرض أن نسبة توزيع الاستخلاص تساوي 10٪.

الحل:

$$W = 100 \left(\frac{100}{10 \times 90 + 100} \right) = 0.100 \text{ g} \quad (\text{أ})$$

$$W = 100 \left(\frac{100}{10 \times 30 + 100} \right) = 0.280 \text{ g} \quad (\text{ب})$$

$$W = 100 \left(\frac{100}{10 \times 90 + 100} \right)^3 = 0.0188 \text{ g} \quad (\text{ج})$$

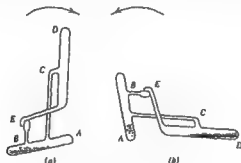
وهكذا، يستخلص مقدار 90٪ من اللذاب بـ 90 مل من اللذاب، ويستخلص 75٪ منه بـ 30 مل من اللذاب، بينما يستخلص 98.4٪ من اللذاب بثلاث دفعات من اللذاب، 30 مل لكل دفعة.

يبين لنا هذا المثال أن الاستخلاص الكمي أفضل ما يتحقق باللجوء إلى الاستخلاص المتعدد بحجم صغيرة من اللذاب. (وهذا هو السبب في اللجوء إلى غسل الأدوات الزجاجية، لتنظيفها، بعدة أجزاء من اللذاب أو الكاشف) تجمع دفعات المحجم الصغيرة في النهاية وتحمل.

16 - 7 التوزيع للمعاكس للتيار: Countercurrent Distribution

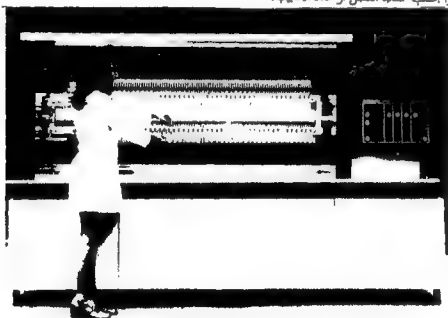
عندما نرغب بفصل مذابين لهما نسبتا توزيع متقاربان، فإن يكتب لفصلهما بعملية استخلاص واحدة كيو نجاح. وللتغلب على مثل هذه الصعوبة نلجأ للقيام بعدة استخلاصات متتالية باستعمال مذيب طازج، الأمر الذي يمكن من فصل المزائج المتشابهة في توزيعها، بطريقة تعرف باسم التوزيع للمعاكس للتيار. يستعمل في هذه الطريقة سلسلة من الأنابيب المتصلة تعرف باسم أنابيب كريك للتوزيع للمعاكس للتيار، وهي موضحة في الشكاين 16 - 5 و 16 - 8. وتتألف

جملة الفصل من العديد من هذه الأنايب متصلة على التسلسل، يحتوي كل أنبوب منها على حجرتين منفصلتين. ثللاً الحجرة A، في جميع الأنايب بالذهب 1 الأكبر كثافة من مذهب الاستخلاص 2، كما هو موضح في الشكل 16 - 5. وهو عادة طور مائي يحتوي على الكواشف المناسبة للاستخلاص مع المخاليل الموقية الضرورية. ولدى إمالة الأنبوب بزاوية 90° ، كما في الشكل 16 - 5، لا يسيل المذهب 1 إلى الأنبوب نظراً لفضالة حجمه. يحتوي الأنبوب 1 على العينة، ويدخل مذهب الاستخلاص إلى الأنبوب الأول عبر الفوهة B. وبعد الرج والحض إلى الأمام والخلف والسماح للأطوار بالانفصال، يمال الأنبوب (بتوجيهه) 90° كما في الشكل 16 - 5. يجري للمذهب الأقل كثافة عبر الأنبوب C إلى الحجرة D. تتوزع الجملة عندئذ لتعود إلى وضعها الأصلي مما ينفق بالمذهب 2 إلى الخروج عبر الأنبوب E إلى الأنبوب التالي (مروراً بأنبوبه B)، عكساً للمذهب الأصلي 1 في الحجرة A من الأنبوب الأول. يضاف مذهب 2 طازج إلى الأنبوب



الشكل 16 - 5 أنابيب كيرغ للفرز العاكس للبار

الأول وتماد العملية، ولكن المذهب يكون في هذه المرة موزعاً بين الطورتين في أنبوبين: إذ جرى الانتقال بالمذهب، الذي استخلص في الأصل في المذهب 2، إلى الأنبوب الثاني المحتوي على المذهب 1 (لا توجد عينة) ليعاد توزيعه. تكرر هذه العملية مراراً بحسب كثافة الفصل أو عدد الأنايب.

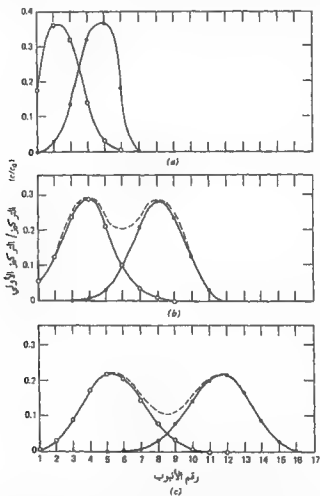


الشكل 16 - 6 جهاز مساكس للبار غودجي

يعطى كسر المذاب $F_{r,n}$ الموجود في الأنبوب رقم r بعد n انتقالاً باستخدام أحجام متساوية من المذيبين، بمعادلة ثنائي الحد التالية :

$$F_{r,n} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \left(\frac{1}{D+1}\right)^n \cdot D^r \quad (16 - 23)$$

أما إذا كانت الحجم غير متساوية فتضرب D بنسبة حجمي الطورين الأعلى والأسفل، $V_{\text{أسفل}}/V_{\text{أعلى}}$. يبين الشكل 16 - 7 توزيع المذيبين (بنسبي توزيع مختلفين) في الأنابيب عقب أعداد مختلفة من الاستخلاصات. يلاحظ أن القيم تزداد عرضاً بازدياد عدد الأنابيب، أي أن المذاب ينتشر خلال عدد أكبر من الأنابيب بازدياد عدد الانتقالات، وتزداد إمكانية الفصل مع ازدياد عدد الانتقالات. تحلل الأنابيب، بعد انتهاء الاستخلاص، الواحد تلو الآخر لتحديد المذيب في كل منها. وتجمع، في تجربة تحضيرية، محتويات الأنابيب من مذاب معين.



الشكل 16 - 7 توزيع مذابين في الأنابيب بعد أعداد مختلفة من الاستخلاصات. نسبة التوزيع عند القمة اليسرى تساوي 7/3 وعدد المذيب 3/7 (a) بعد خمسة انتقالات ($n=5$)، (b) بعد عشرة انتقالات ($n=10$)، (c) بعد 15 انتقالاً ($n=15$)

* يرمز إلى التابع العاملي، مثلاً $4! = 1 \times 2 \times 3 \times 4 = 24$.

تتوفر أجهزة كربينج للمعاكسة للتيار لإجهاز العمليات السابقة آلياً، وتولوح أعداد أنابيبها بين بضعة "دستات" إلى 1000 أو يزيد. وقد انتشر استعمال هذه التقنية بين الكيميائيين الحيويين لفصل مزائج الفيتامينات والحموض النووية والبروتينات وحتى اليروثينات. كما أن لهذه التقنية أهميتها في الصناعة الصيدلانية لتنقية المستحضرات الدوائية. على أن بعض عمليات الفصل تتحقق الآن بمزيد من السهولة بتقنية الكروماتوغرافيا، ولكن التوزيع المعاكس للتيار ما يزال له دوره في بعض التطبيقات الخاصة لا سيما على مستوى التحضير.

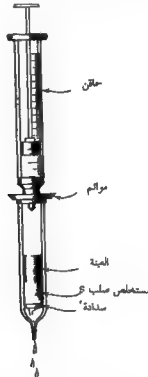
كيف تقوم بفصل 1000 من
أنابيب الجهاز المعاكس للتيار؟
دع الجهاز يقوم بذلك عنك.

16 - 8 استخلاص الطور الصلب: Solid-Phase Extraction

بالرغم من أن للاستخلاص سائل - سائل فائدته فإن له محدوديته أيضاً. فالمذيبات التي تستعمل للاستخلاص تقتصر على تلك التي لا تخرج مع الماء (مع العينات المائية). وهناك ميل لتشكيل المستحلبات لدى رج المذيبات مسوية، كما أن الحاجة لاستخدام أحجام كبيرة من المذيبات تؤدي إلى مشاكل نفائات لا يمكن تجاهلها. بالإضافة إلى أن العمليات تجري عادة يدوياً وغالباً ما تتطلب استخلاصاً رجحياً. يمكن تحاشي العديد من هذه المصاعب بالنسبة إلى استخلاص الطور الصلب. تعتمد هذه التقنية الربط الكيميائي للمجموعات وظيفية كارهة للماء بسطح صلب، كمسحوق السيليكا مثلاً.

في استخلاص الطور الصلب
تقوم سلاسل C_{18} المرفطة بطور
الليب المضيوي.

وكمثال شائع على ذلك ربط سلاسل C_{18} بالسيليكا. حيث يكون حجم الأنواع من مرتبة 40 ميكرومتر. تتفاعل هذه المجموعات مع المركبات العضوية الكارهة للماء بقوى فان درفالس وتستخلصها من العينة المائية التي تكون على تماس مع السطح الصلب.

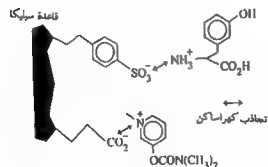
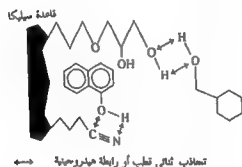
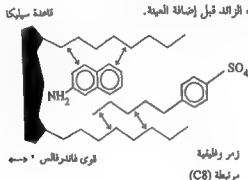


الشكل 16 - 8 عمود طوري طور صلب مع محقن

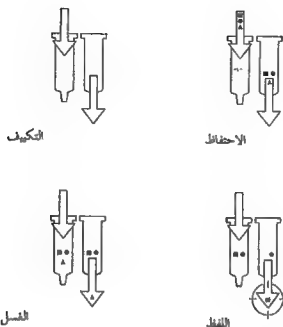
يوضع الطور المسموحق في "عروة" صغيرة تشبه الحقن البلاستيكي، وتوضع العينة في العروة وتترغم على الدخول إما بواسطة مكبس (ضغط موجب) أو بتأثير التفريغ (ضغط سالب) أو بالقوة الشاذة (انظر الشكل 16 - 8). تستخلص آثار المزيقات العضوية بعد تركيزها الأولي على العمود، لتفصل عن حامل العينة. يمكن عندئذٍ "لقطها" بمذيب كالميتانول ومن ثم تحلل، بإحدى التقنيات للتطورة، كالكروماتوغرافيا مثلاً، (الفصل السابع عشر). كما يمكن إخضاعها لمزيد من التركيز بصبور المذيب.

تنوع طبيعة الطور المستخلص بحسب أصناف المركبات المزيج استخلاصها. يوضح الشكل 16 - 9 عدة أطوار مرتبطة بقوى فان دوالس أو برابطة هيدروجينية (تجاذب ثنائي القطب) أو التجاذب الكهرواكتدي.

عندما ترتبط جزيئات السيليكا مع طور كاره للماء فإنها تصبح مضادة للبلل *waterproof* ولا بد من تكييفها *conditioned* لتصبح قادرة على التفاعل مع العينات المائية. يتحقق ذلك بإمرار الميتانول أو ما يشابهه من المذيبات خلال وسادة الطور الماز (*Sorbent*)، الذي يتغلغل عبر الطبقة المرتبطة ويسهل انتشار جزيئات الماء والعينة داخل الطور المرتبط. يمرر الماء عقب التكييف لإزالة المذيب الزائد قبل إزالة العينة.



الشكل 16 - 9 مستخلصات الطور الصلب باستخدام تأثيرات الالافية والقطبية والكهرواكتة



الشكل 16 - 10 مبادئ استخلاص الطور السائل

يوضح الشكل 16 - 10 سلسلة خطوات نموذجية متبعة في استخلاص الطور الصلب. تختار المادة قيد التحليل ومكونات العينة الأخرى عقب التكليف على وسادة استخلاص الطور الماز. وتزيل خطوة الغسل بعضاً من المكونات غير المرغوب بها، وتكمل خطوة اللفظ للهمة قتريل العينة المرغوبة، وقد تخلف وراءها المكونات الأخرى، وذلك بحسب القوة النسبية لتأثر مع الطور الصلب أو للنواتج في مذيب اللفظ. يطبق هذا النوع من الأجراء في تعيين المركبات العضوية في مياه الشرب. كما هو مبين في الـ (EPA): وكالة حماية البيئة. (المراجع 9).

تتوافر كذلك مواد داعمة ذات أسس بوليمري. وتمتاز هذه المواد ببقائها في مجال واسع من الـ pH وبأنها لا تمتلك زمراً متبقية من السيليكا لتتفاعل مع أيونات المعدن، مثلاً. كذلك تتوافر مستخلصات الطور الصلب على شكل مرشحات (أقراص استخلاص) تتوزع فيها جسيمات السيليكا في نسيج ليفي من PTFE (التفلون). وتتركز عملية الفصل على الحجم الفيزيائي إلى جانب الطبيعة الكيميائية.

16 - 9 الاستخلاص بالمذيب بتقنية التحليل بالحقن التدفقي:

Solvent Extraction by Flow Injection Analysis

يمكن استعمال تقنية التحليل بالحقن التدفقي بهدف جعل حجم المذيب العضوي اللازم في عملية الاستخلاص سائل - سائل أصغر، بالإضافة إلى أمانة عملية الاستخلاص. والحجم المستعمل من كل من العينة والمذيب، بهذه التقنية، لا يتعدى 1 مل وسرود الوصف التفصيلي لهذه التقنية في الفصل 19.

الأسئلة:

1 - ما هو معامل التوزع؟ وما هي نسبة التوزع؟

- 2 - اقترح طريقة لفصل الأنيولين، $C_6H_5NH_2$ ، وهو أساس عضوي، عن النيتروبنزين، $C_6H_5NO_2$ (شديد السمية).
- 3 - صف جملتين رئيسيتين لاستخلاص أيونات المعادن بالمذيب، مع إيراد مثال على كل منهما.
- 4 - صف العمليات التوازنية المتضمنة في الاستخلاص بالمذيب لمتعضبات المعادن.
- 5 - ما هو التركيز الأعظم لمعقد غثلي معدني يمكن استخلاصه بمذيب عضوي؟ وما هو التركيز الأصغر؟
- 6 - اقترح، بالعودة إلى الشكل 18 - 3، مخططاً لفصل (أ) الفضة والرصاص والكاديوم (ب) الفضة والبرموت والقصدير.
- 7 - ناقش تأثير pH وتركيز الكاشف على استخلاص متعضبات المعادن بالمذيب.
- 8 - ناقش مبادئ التوزيع العاكس للتيار.

مسابقات:

كفاءة الاستخلاص:

- 9 - اشتق المعادلة 16 - 10 بدءاً من المعادلة 16 - 9.
- 10 - أھلنا في اشتقاق المعادلة 16 - 8، حقيقة أن حمض البنزويك يشكل جزيئاً جزيئاً ديمراً $Dimer$ في الطور العضوي $2HBz \rightleftharpoons (HBz)_2$ ، $K_p = \frac{[(HBz)_2]}{[HBz]^2}$ ، حيث K_p هو ثابت الذمرة، اشتق علاقة نسبة التوزيع آنحاً ذلك بعين الاعتبار.
- 11 - يرال مقدار ست وتسعين بالمائة من مذاب من محلول مائي حجمه 100 مل بالاستخلاص بـفختين من مذاب عضوي حجم كل منهما 50 مل، ما هي نسبة توزع للمذاب؟
- 12 - تبلغ نسبة توزع $PdCl_2$ بين طوري 3M HCl وثلاثي - ن - بربيل نسات للمقلار 2.3. ما هي نسبة $PdCl_2$ للوفرة التي ستستخلص من محلول حجمه 25.0 مل وتركيزه $7.0 \times 10^{-4} M$ بمقلار 10.0 مل من ثلاثي - ن - بربيل فسفات؟
- 13 - اشتق للمعادلة 16 - 17 من المعادلة 16 - 18 مستخدماً للمعادلات 16 - 12 وحتى 16 - 15.
- 14 - يستخلص مقدار تسعين بالمائة من معقد غثلي معدني لدى استخدام حجمين متساويين من الطورين المائي والعضوي، ما هي النسبة للمستخلصة لدى مضاعفة حجم الطور العضوي؟

كفاءة الفصل:

- 15 - جرى استخلاص معدن A بنسبة 85٪ إلى طور كلور المثلين بالذي تُيزون في $pH = 8$ وذلك باستعمال حجم متساوية من المذيبين المائي واللامائي. واستخلص معدن B بنسبة 5٪ بنفس الشروط. ما هي كفاءة الفصل لكل من هذين للمعدنين في $pH = 8$ ؟
- 16 - يشكل معدن ثنائي التكافؤ مركبين متعضلين مع عاملين غثليين مختلفين، HA و HB. يساوي K_a لـ HB 10^{-6} و K_a لـ HA يساوي 10^{-10} . يساوي ذروبان للركيبين للمثليين كما أنهما يوسان بالتساوي في الطورين $K_D(MB_2) = K_D(MA_2)$ ، كما هو الحال في العاملين للمثليين $(K_p(HB) = K_p(HA))$. احسب النسبة للوفرة النسبية لكل من الركين المتعضلين للمستخلصين في pH وتركيز للكاشف معين وذلك بحجمين متساويين من الطورين.

الاستخلاصات المتعددة:

- 17 - بين بالحساب، من أجل مذاب نسبة توزعه 25.0، أيهما أكثر كفاءة، استخلاص 10 مل من المحلول المائي مع 10 مل من المذيب العضوي، أم الاستخلاص بـفختين منفصلتين من المذيب العضوي، بحجم 5 مل لكل دفعة؟

18 - يستخلص الزرنيخ (III) بنسبة 70٪ من حمض كلور الماء 7 M HCl إلى حجم مساوٍ من التولوين. ما هي النسبة المئوية المتبقية دون استخلاص بعد ثلاث عمليات استخلاص فردية بالتولوين؟

19 - تبلغ نسبة توزع اليود في الاستخلاص من الماء بالمذيب رابع كلور الكربون مقدار 85.7، احسب (إلى أقرب 0.01٪) النسبة المئوية المستخلصة من 50.0 مل من الماء بعد ثلاثة استخلاصات بدفعات، 10.0 مل لكل دفعة، من رابع كلور الكربون.

20 - تبلغ نسبة توزع مركب متعاطب بين معدن - APCD (أمونيوم بروفيلدين كاربو دي ثيوات) مقدار 5.96 في استخلاص من محلول مائي في $pH = 3$ إلى مثيل أيزو بوتيل كيتون (MIBK). احسب عدد الاستخلاصات اللازمة باستخدام دفعات بمجموع 25.0 مل لكل منها، من MIBK لاستخلاص 99.9٪ من هذا المعدن من 50.0 مل من الهول لدى $pH = 3$.

21 - احسب من أجل محلول $PdCl_2$ في المسألة 12، عدد الاستخلاصات اللازمة بدفعات 10.0 مل من ثالث - ن - بوتيل فسفات لإزالة 99٪ من $PdCl_2$.

المسألة العاكس للتيار:

22 - تساوي نسبة توزع ملاب بين مليون مقدار 2.8، ويراد تنقيته بالتوزيع للعاكس للتيار (آ) ما هو كسر المذاب الموجود في الأنبوب الأول بعد 20 انتقالاً؟ (ب) ما هي الكسور في الأنبوب العاشر؟ (ج) في الأنبوب التاسع عشر؟

المحور

المحور

تفاعلات التعتيد والمعايير

231	1 - 8. المعطيات: فوات التشكل
233	2 - 8. المعطيات
240	3 - 8. معطيات المعالجة بال EDTA
241	4 - 8. تحري نقطة النهاية: المعطيات
244	5 - 8. الاستعمالات الأخرى للمعطيات
244	6 - 8. كسر الأنواع المتكسكة في المعطيات المتعددة الرافط: قيم α

المحور

تفاعلات الترسيب والمعايير

249	1 - 9. تأثير المحسوسة على ذوبان الرواسب
251	2 - 9. طريقة موازنة الكتلة
254	3 - 9. تأثير الترسيب على الذوبان
256	4 - 9. معايير الأوسيب

المحور

الخلايا الكهروكيميائية ومكوناتها

263	1 - 10. المبادئ
264	2 - 10. الخلايا الكهروكيميائية
269	3 - 10. معادلة نرنست
272	4 - 10. الكيون الصفي
274	5 - 10. معادلة كمونات الأكسودات

المحور

القياسات الكمونية

277	1 - 11. الكورودات النوع الأول
278	2 - 11. الكورودات النوع الثاني
280	3 - 11. الكورودات الأكسدة والإرجاع
282	4 - 11. خلايا بلا وصلة مائلة
283	5 - 11. خلايا ذات الوصلة المسافة
286	6 - 11. الأكورودات المرجعية: الكورود الكاتوديل المنبع
289	7 - 11. قياس الكيون
290	8 - 11. تعيين الزاكنز من قياسات الكيون
291	9 - 11. كمون الاتصال السائل السقي
291	10 - 11. صحة القياسات الكمونية للمباشرة
292	11 - 11. الكورود ذو أهم الإرجاعي
296	12 - 11. المؤلفات للمباشرة
299	13 - 11. الصحة في قياسات ذو أهم
300	14 - 11. إجراء القياسات بقياس α
301	15 - 11. قياس أهم النعم
302	16 - 11. قياسات أهم في القياسات اللامائية
303	17 - 11. الأكورودات الإضافية الأيون

المحور

الأكسدة - الإرجاع والمعايير للكمونية

321	1 - 12. موازنة تفاعلات الأكسدة - الإرجاع
326	2 - 12. حساب ثابت توازن تفاعل
328	3 - 12. معطيات المعالجة
332	4 - 12. تعيين نقطة النهاية

334	6-12 - المعايرات المتضمنة البود: القياسات البودية والبودوية
339	6-12 - المعايرات بواسطة العوامل المؤكسدة الأخرى
341	7-12 - المعايرات بواسطة العوامل المؤكسدة الأخرى
342	8-12 - مختبر تحليل البنية
344	9-12 - المعايرات الكمونية (القياسات الكمونية غير المباشرة)

الفصل الثالث عشر

القياسات الفلوانطية والمصحات والكهركيميائية

357	1-13 - القياسات الفلوانطية
362	2-13 - القياسات الامبريوية
366	3-13 - المصحات الكهركيميائية: الاكزودات المعدلة كيميائياً
368	4-13 - الاكزودات المكونة الفلوانطية
386	5-13 - الكواشف الكروماتوغرافية

الفصل الرابع عشر

القياسات الطيفية

371	1-14 - تآكل الإشعاع الكهربي مع المادة
378	2-14 - الطيف الاكزودية والبنية الجزيئية
382	3-14 - الانعكاس تحت الأحمر والبنية الجزيئية
384	4-14 - مطيافية تحت الأحمر القريبة
385	5-14 - ملصقات القياسات الطيفية
386	6-14 - الحسابات الكمونية
383	7-14 - مبادئ الأجهزة
404	8-14 - أنواع الأجهزة
407	9-14 - مقاييس الطيف ذات شبكة البؤرية
409	10-14 - مقاييس طيف تحت الأحمر ذات تحويل فورييه
410	11-14 - أجهزة تحت الحمراء القريبة
410	12-14 - خطا القياس الطيفي
411	13-14 - الانحراف عن قانون بير
414	14-14 - القياس الضوئي
421	15-14 - المصحات الضوئية: الألياف الضوئية

الفصل الخامس عشر

طرق القياسات الطيفية الذرية

429	1-15 - مطيافية الإصدار
431	2-15 - مطيافية إصدار النظم
432	3-15 - مطيافية إصدار البلازما
432	4-15 - التفرع بين الحالتين الأرضية والمثارة
433	5-15 - مطيافية الامتصاص الذرية
444	6-15 - التصوير بطريقة الجبار الداخلي وإحداثيات التمايز

الفصل السادس عشر

الاستخلاص المذيب

448	1-16 - معامل التفرع
450	2-16 - نسبة التفرع
451	3-16 - النسبة المئوية للمستخلص
462	4-16 - استخلاص المعادن بالمذيب
467	5-16 - الفصل التحليلي
468	6-16 - الاستخلاص المصنوع للدهنات
468	7-16 - التفرع المعاكس للتيار
468	8-16 - استخلاص الثور الصلب
464	9-16 - الاستخلاص بالمذيب بتقنية التحليل بالحقن التلقائي



Bibliotheca Alexandrina



0647644